

Über den Abbrandverlauf einzelner Kohlenstoffpartikel

Jeschar, R.
Specht, E.

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 36, 1984,
S.153-192



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

Über den Abbrandverlauf einzelner Kohlenstoffpartikel

Von **R. Jeschar und E. Specht**, Clausthal

(eingegangen am 24. 9. 1984)

1. Einleitung

Die Abbrandgeschwindigkeit von Kohle- und Kokspartikel wird durch die Teilvorgänge Stoffübergang, Porendiffusion und chemische Kinetik bestimmt. Die chemische Kinetik ist stark temperaturabhängig, während der Stoffübergang hauptsächlich korngößenabhängig ist. Je nach Temperatur- und Korngößenbereich beeinflussen die einzelnen Teilvorgänge die Abbrandgeschwindigkeit mit unterschiedlicher Gewichtung. Im Laufe ihres Abbrandes erreichen die Kohlenstoffpartikel zwangsläufig einen Korngößenbereich, in dem der Stoffübergang so gut wird, daß für den weiteren Abbrand nur noch die chemische Kinetik geschwindigkeitsbestimmend ist. In dieser Arbeit wird an einzelnen Kohlenstoffteilchen aufgezeigt, wie stark die Teilvorgänge in den verschiedenen Korngößen- und Temperaturbereichen die Abbrandgeschwindigkeit beeinflussen und wie sich unterschiedliche Umgebungsbedingungen auf den Abbrandverlauf auswirken.

Bei der Kohlenstoffverbrennung können drei heterogene Reaktionen an der Solidoberfläche und eine homogene Reaktion in der Gasphase auftreten, die in **Bild 1** aufgeführt sind. Dadurch sind verschiedene Reaktionsfolgen möglich. Ist die chemische Kinetik der homogenen Gasreaktion (CO-Verbrennung) sehr hoch, wird der Sauerstoff schon in der Gasphase vollständig umgesetzt und gelangt nicht mehr an die Oberfläche, so daß dort nur noch die Boudouard-Reaktion $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$ ablaufen kann. Ist dagegen die chemische Kinetik der homogenen Gasreaktion klein oder der Stoffübergang so gut, daß die Ausdehnung der homogenen Reaktionszone (der Bereich der Flamme) die Größenordnung der Grenzschicht erreicht, gelangt der Sauerstoff auch an die Feststoffoberfläche, an der dann zusätzlich die beiden heterogenen Reaktionen $2 C + O_2 \rightarrow 2 CO$ (direkte Vergasung) und $C + O_2 \rightarrow CO_2$ (einstufige Verbrennung) ablaufen. Anhand eines kugelförmigen Einzelteilchens, das sich in einer Gasströmung ohne Differenzgeschwindigkeit mitbewegt, werden die Auswirkungen der verschiedenen Reaktionsfolgen auf die Abbrandgeschwindigkeit diskutiert. Für diesen Spezialfall ergeben sich für die Grenzschicht- und Abbrandgleichungen bei hoher chemischer Kinetik in der Gasphase analytische Lösungen. In [1] wurde mit einer Abschätzung gezeigt, daß Kohlenstoffpartikel nach Eintritt in den Brennraum innerhalb der ersten 10% bis 20% ihrer Gesamtabbrandzeit schon auf 99% der Geschwindigkeit der um-

*) Prof. Dr.-Ing. R. Jeschar, Dr.-Ing. E. Specht; Institut für Energieverfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal

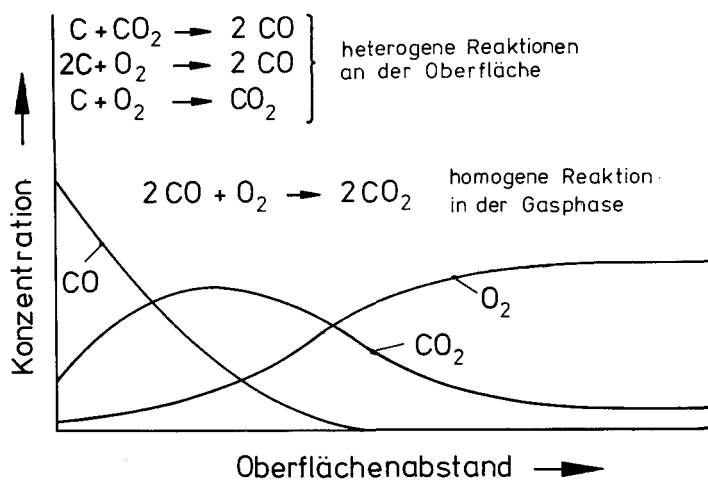


Bild 1:
Grenzschicht eines brennenden Kohlenstoffteilchens

gebenden Gasströmung beschleunigt werden. Zudem finden ungefähr in den ersten 10% der Gesamtabbrandzeit die Erwärmung, Entgasung und Zündung der Kohleteilchen statt, so daß für den hier betrachteten Abbrand des Koksrestes die Differenzgeschwindigkeit vom Partikel und der umgebenden Gasströmung näherungsweise zu null gesetzt werden kann.

Das Abbrandverhalten des Einzelteilchens muß zunächst grundlegend bekannt sein, um anschließend das Verhalten der Teilchen im Schwarm beurteilen zu können. Daraus können dann wiederum Rückschlüsse auf den Ausbrand von Flammen in Feuerungen gezogen werden. Die bisher bekannten Arbeiten, die den Abbrand von Kohlepartikeln in Feuerräumen untersuchten, z. B. [2, 3], gingen von stark vereinfachten Ansätzen für den Reaktionsablauf des Einzelteilchens aus.

Es wurden effektive Reaktionsgeschwindigkeiten benutzt, die die Porendiffusion, die chemische Kinetik der auftretenden Reaktionen und die Diffusion in der Grenzschicht des Kohleteilchens beinhalten. Eine genauere Aufschlüsselung der Einzelsvorgänge ist derzeit noch nicht möglich. Industriell werden deshalb heute Feuerräume anhand empirisch – durch Auswertung von Messungen an bestehenden Anlagen – gewonnener Beziehungen wärmetechnisch ausgelegt. Die Notwendigkeit einer Verbesserung der Grundlagenkenntnisse zeigte sich in den letzten Jahren, in denen neue Verbrennungstechnologien, wie die Verbrennung unter Druck oder die Wirbelschichtsysteme, entwickelt wurden, für die keine Erfahrungswerte zur Verfügung standen.

2. Diffusionsbestimmter Abbrand

In diesem Kapitel wird nur der Einfluß der Diffusion auf die Abbrandgeschwindigkeit von Kohlenstoffteilchen behandelt. Um zunächst jeglichen Einfluß der chemi-

schen Kinetik auszuschalten, werden die Reaktionsgeschwindigkeiten als unendlich hoch angesetzt. Im nächsten Kapitel wird dann gezeigt, inwieweit diese Voraussetzung zulässig ist bzw. wann sich endliche Reaktionsgeschwindigkeiten auf den Abbrand auswirken.

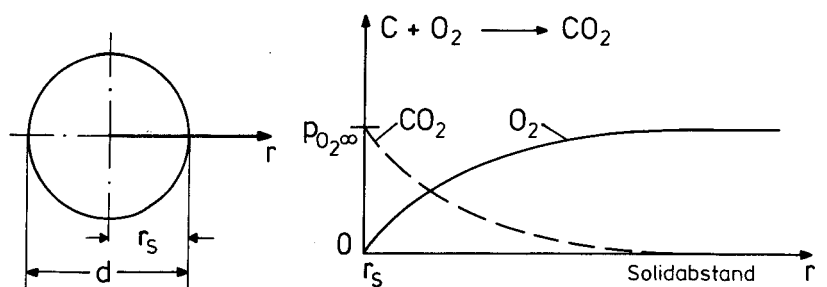
Es wird die stationäre Verbrennung eines kugelförmigen Kohlenstoffteilchens in einer ruhenden Umgebung betrachtet. Für die Diffusionsvorgänge werden die Stoffwerte als konstant angenommen. Die Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte wird hinreichend genau berücksichtigt, wenn die Stoffwerte, wie später noch gezeigt werden wird, bei der mittleren Grenzschichttemperatur eingesetzt werden. Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten kann vernachlässigt werden, da die einzelnen Komponenten des Gasgemisches aus N_2 , O_2 , CO , CO_2 ungefähr gleiches Molekulargewicht und damit einen ungefähr gleichen Diffusionskoeffizienten im Gemisch besitzen. Die durch die Verbrennung auftretende freie Konvektion kann unberücksichtigt bleiben, da aufgrund der kleinen Partikelabmessungen die Grashofzahlen unterhalb 0,1 liegen.

2.1 Umsatzgeschwindigkeit bei verschiedenen Reaktionsfolgen

Verglichen werden soll die Umsatzgeschwindigkeit bei einstufiger Verbrennung, Vergasung und zweistufiger Verbrennung.

– Einstufiger Reaktionsablauf

Beim einstufigen Reaktionsablauf reagiert der Sauerstoff direkt an der Solidoberfläche mit dem Kohlenstoff zu Kohlendioxid.



In der Umgebung (Solidabstand $r = \infty$) der Kohlenstoffkugel mit dem Durchmesser d liegt ein konstanter Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2, \infty}$ vor. Die Reaktionsgeschwindigkeit sei unendlich hoch, so daß der Sauerstoff an der Oberfläche r_s vollständig umgesetzt wird und entsprechend sein Partialdruck null ist. Nach dem 1. Fickschen Gesetz gilt für den (konstanten) Molenstrom \dot{N}_{O_2} des Sauerstoffs

$$\dot{N}_{O_2} = -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \frac{D}{R \cdot T} \cdot \frac{dp_{O_2}}{dr} \quad (1)$$

Hierin sind D der Diffusionskoeffizient, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur und dp_{O_2}/dr der Partialdruckgradient des Sauerstoffs. Die Integration der Gleichung (1) ausgehend von der Umgebung ($r = \infty$, $p = p_{O_2\infty}$) bis zur Oberfläche ($r = r_s$, $p = p_{O_2s}$)

$$\dot{N}_{O_2} \cdot \int_{r=\infty}^{r_s} \frac{dr}{r^2} = -4 \cdot \pi \cdot \frac{D}{R \cdot T} \cdot \int_{p_{O_2\infty}}^{p_{O_2s}} dp_{O_2} \quad (2)$$

liefert

$$\dot{N}_{O_2} = 4 \cdot \pi \cdot \frac{D}{R \cdot T} \cdot \frac{p_{O_2\infty} - p_{O_2s}}{\frac{1}{r_\infty} - \frac{1}{r_s}} \quad (3)$$

Mit $p_{O_2s} = 0$ und $r_\infty = \infty$ erhält man für den Molenstrom des Sauerstoffs

$$\dot{N}_{O_2} = -4 \cdot \pi \cdot \frac{D}{R \cdot T} \cdot p_{O_2\infty} \cdot r_s \quad (4)$$

und für den Molenstrom des verbrannten Kohlenstoffs

$$\dot{N}_C = -\dot{N}_{O_2} = 4 \cdot \pi \cdot \frac{D}{R \cdot T} \cdot p_{O_2\infty} \cdot r_s \quad (5)$$

Zur vereinfachenden und allgemeingültigen dimensionslosen Beschreibung des umgesetzten Kohlenstoffstromes wird ein sogenanntes Abbrandgesetz

$$\dot{N}_C = 4 \cdot \pi \cdot r_s^2 \cdot \frac{\gamma}{R \cdot T} \cdot (p_{O_2\infty} - p_{O_2s}) \quad (6)$$

eingeführt, in dem γ ein noch zu bestimmender Abbrandkoeffizient ist. Dieses Abbrandgesetz hat den gleichen formalen Aufbau wie das Stoffübergangsgesetz

$$\dot{N}_C = -\dot{N}_{O_2} = 4 \cdot \pi \cdot r_s^2 \cdot \frac{\beta}{R \cdot T} \cdot (p_{O_2\infty} - p_{O_2s}) \quad (7)$$

(β ist der Stoffübergangskoeffizient). Beide Gesetze sind für den einstufigen Reaktionsablauf identisch, da der Sauerstoff nur an der Oberfläche reagiert. Beim zweistufigen Kohlenstoffabbrand reagiert der Sauerstoff (mit Kohlenmonoxid) dagegen schon in der Gasphase (Flamme) vor der Solidoberfläche und gelangt somit nicht mehr an die Oberfläche. Es handelt sich also hierbei nicht mehr um einen Stoffübergang im herkömmlichen Sinne „Fluid–Solid“, sondern um einen Stoffübergang „Fluid–Fluid“. Da als Triebkraft für den Kohlenstoffumsatz aber weiterhin das Partialdruckgefälle des Sauerstoffs maßgebend ist, wird der Kohlenstoffumsatz entsprechend dem Stoffübergang proportional diesem Partialdruckgefälle gesetzt und dafür ein neuer Proportionalitätskoeffizient γ eingeführt. Der Abbrandkoeffizient γ ergibt sich dann aus dem jeweiligen Reaktionsablauf. Definiert man eine Abbrandzahl

$$Ab = \frac{\gamma \cdot d}{D} \quad (8)$$

so erhält man aus Gleichung (5) und (6) ($p_{O_2S}=0$) als Abbrandzahl für den einstufigen Reaktionsablauf

$$Ab = 2. \quad (9)$$

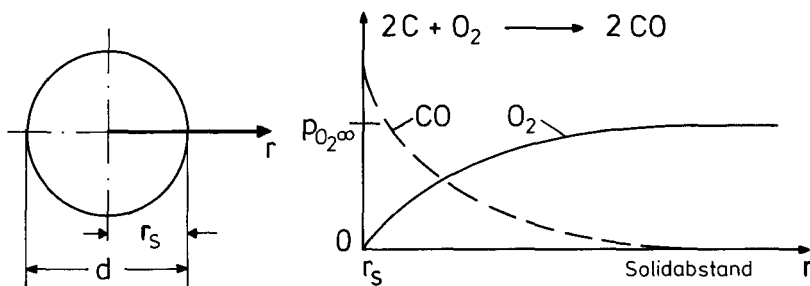
Der Wert dieser Abbrandzahl ist identisch mit dem der minimalen Sherwoodzahl für den Stoffübergang einer Kugel in einer ruhenden Umgebung

$$Sh \equiv \frac{\beta \cdot d}{D} = 2. \quad (10)$$

Der einstufige Kohlenstoffabbrand ist also gleich dem Sauerstoffübergang an die Solidoberfläche.

– Kohlenstoffvergasung

Bei der Kohlenstoffvergasung reagiert der Sauerstoff direkt an der Solidoberfläche mit dem Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid.



In der Umgebung sei wieder der konstante Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2\infty}$ und die Reaktionsgeschwindigkeit sei ebenfalls unendlich hoch, so daß gilt $p_{O_2S}=0$. Bei der Vergasung tritt nun nichtäquimolare Diffusion auf, einem Molekül O_2 diffundieren 2 Moleküle CO entgegen. Daraus folgt

$$\dot{N}_{CO} = -2 \cdot \dot{N}_{O_2}. \quad (11)$$

Nach dem 1. Fickschen Gesetz für die nichtäquimolare Diffusion [4] gilt für die Molenströme von Sauerstoff und Kohlenmonoxid (p ist der Gesamtdruck)

$$\dot{N}_{O_2} = -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \frac{D}{R \cdot T} \cdot \frac{dp_{O_2}}{dr} + \frac{p_{O_2}}{p} \cdot (\dot{N}_{O_2} + \dot{N}_{CO}) \quad (12)$$

$$\dot{N}_{CO} = -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \frac{D}{R \cdot T} \cdot \frac{dp_{CO}}{dr} + \frac{p_{CO}}{p} \cdot (\dot{N}_{O_2} + \dot{N}_{CO}). \quad (13)$$

Mit Gleichung (11) erhält man aus Gleichung (12) für den Molenstrom des Sauerstoffs

$$\dot{N}_{O_2} = -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \frac{D}{R \cdot T} \cdot \frac{p}{p + p_{O_2}} \cdot \frac{dp_{O_2}}{dr} \quad (14)$$

und aus Gleichung (13) für den Molenstrom des Kohlenmonoxids

$$\dot{N}_{\text{CO}} = -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \frac{D}{R \cdot T} \cdot \frac{p}{p - \frac{1}{2} \cdot p_{\text{CO}}} \cdot \frac{dp_{\text{CO}}}{dr} \quad (15)$$

Die Integration von Gleichung (14), ausgehend von der Umgebung bis zur Oberfläche,

$$\dot{N}_{\text{O}_2} \cdot \int_{r=\infty}^{r_s} \frac{dr}{r^2} = -4 \cdot \pi \cdot \frac{D \cdot p}{R \cdot T} \cdot \int_{p_{\text{O}_2\infty}}^{p_{\text{O}_2s}} \frac{dp_{\text{O}_2}}{p + p_{\text{O}_2}} \quad (16)$$

liefert ($r_\infty = \infty$, $p_{\text{O}_2s} = 0$)

$$\dot{N}_{\text{O}_2} = -4 \cdot \pi \cdot \frac{D \cdot p}{R \cdot T} \cdot r_s \cdot \ln \left(1 + \frac{p_{\text{O}_2\infty}}{p} \right) \quad (17)$$

Der vergaste Molenstrom des Kohlenstoffs beträgt somit

$$\dot{N}_C = \dot{N}_{\text{CO}} = -2 \cdot \dot{N}_{\text{O}_2} = 8 \cdot \pi \cdot \frac{D \cdot p}{R \cdot T} \cdot r_s \cdot \ln \left(1 + \frac{p_{\text{O}_2\infty}}{p} \right) \quad (18)$$

Beschreibt man den umgesetzten Kohlenstoffstrom wieder mit dem Abbrandgesetz (6), folgt mit Gleichung (18) für die Abbrandzahl

$$\text{Ab} = 4 \cdot \frac{\ln \left(1 + \frac{p_{\text{O}_2\infty}}{p} \right)}{\frac{p_{\text{O}_2\infty}}{p}} \quad (19)$$

Für die Vergasung mit reinem Sauerstoff ($p_{\text{O}_2\infty} = p$) erhält man

$$\text{Ab} = 4 \cdot \ln 2 \approx 2,8. \quad (20)$$

Bei kleinen Partialdrücken $\Sigma p_i \ll p$ läßt sich die Logarithmusfunktion durch

$$\ln \left(1 + \frac{\Sigma p_i}{p} \right) = \frac{\Sigma p_i}{p} \quad (21)$$

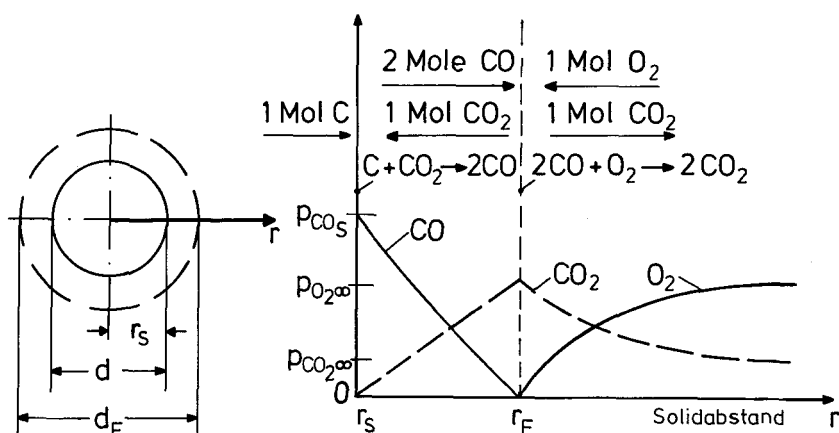
annähern (Fehler kleiner 10% für $\Sigma p_i/p < 0,21$). In diesem Fall erhält man

$$\text{Ab} = 4. \quad (22)$$

Da bei der Vergasung ein Molekül O_2 zwei Atome C umsetzt, erhöht sich der Kohlenstoffabbrand durch die Molzahlverdopplung gegenüber der einstufigen Verbrennung. Der Stefanstrom aufgrund der nichtäquimolaren Diffusion wirkt dem Sauerstoffstrom entgegen und behindert somit die Vergasung, so daß eine Verdoppelung des Abbrandes nur bei kleinen Partialdrücken auftritt.

– Zweistufiger Reaktionsablauf

Beim zweistufigen Reaktionsablauf läuft an der Feststoffoberfläche die heterogene Boudouard-Reaktion $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$ ab, und der Sauerstoff reagiert mit dem Kohlenmonoxid nach der homogenen Verbrennungsreaktion $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$ in der Gasphase.



Von den beiden bei der homogenen Verbrennungsreaktion entstehenden Molekülen CO_2 diffundiert das eine in die Umgebung gegen ein O_2 -Molekül (äquimolare Diffusion) und das andere CO_2 -Molekül diffundiert zur Oberfläche gegen 2 CO -Moleküle (nichtäquimolare Diffusion), an der es mit einem Atom C zu 2 Molekülen CO reagiert. Der Abstand der Flamme stellt sich bei dem noch zu berechnenden Abstand r_F ein. Im Bereich zwischen Flamme und Umgebung besteht zwischen den Molenströmen der Zusammenhang

$$\dot{N}_{\text{O}_2} = -\dot{N}_{\text{CO}_2} \quad (23)$$

und im Bereich zwischen Oberfläche und Flamme

$$\dot{N}_{\text{CO}} = -2 \cdot \dot{N}_{\text{CO}_2}. \quad (24)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Boudouard- und der Verbrennungsreaktionen werden als unendlich hoch angenommen, so daß die Partialdrücke von CO (p_{CO_F}) und O_2 in der Flamme ($p_{\text{O}_2_F}$) und von CO_2 an der Oberfläche ($p_{\text{CO}_2_s}$) jeweils null gesetzt werden können. Bei unendlich hohen Reaktionsgeschwindigkeiten können die Partialdrücke zwar nur bis zu ihrem Gleichgewichtspartialdruck abfallen, für Oberflächentemperaturen größer 800°C und Flammentemperaturen kleiner 1800°C ist das Gleichgewicht jedoch jeweils so weit zum Reaktionsprodukt hin verschoben, daß die zuvor aufgeführten Partialdrücke (p_{CO_F} , $p_{\text{O}_2_F}$, $p_{\text{CO}_2_s}$) kaum merklich von null abweichen.

Der aus der Umgebung in die Flamme diffundierende Molenstrom des Sauerstoffs ergibt sich wieder aus dem 1. Fickschen Gesetz (Gleichung (1)). Die Integration ausgehend von der Umgebung ($r=\infty$, $p_{\text{O}_2}=p_{\text{O}_2\infty}$) bis zur Flamme ($r=r_F$, $p_{\text{O}_2}=0$) entsprechend Gleichung (2) liefert

$$\dot{N}_{\text{O}_2} = -4 \cdot \pi \cdot \frac{D}{R \cdot T} \cdot p_{\text{O}_2\infty} \cdot r_F. \quad (25)$$

Für die zwischen Oberfläche und Flamme diffundierenden Molenströme des CO und CO₂ gelten aufgrund der nichtäquimolaren Diffusion das 1. Ficksche Gesetz in der Form gemäß der Gleichungen (3) und (13)

$$\dot{N}_{\text{CO}} = -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \frac{D}{R \cdot T} \cdot \frac{dp_{\text{CO}}}{dr} + \frac{p_{\text{CO}}}{p} \cdot (\dot{N}_{\text{CO}} + \dot{N}_{\text{CO}_2}) \quad (26)$$

$$\dot{N}_{\text{CO}_2} = -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \frac{D}{R \cdot T} \cdot \frac{dp_{\text{CO}_2}}{dr} + \frac{p_{\text{CO}_2}}{p} \cdot (\dot{N}_{\text{CO}_2} + \dot{N}_{\text{CO}}), \quad (27)$$

wobei der Zusammenhang zwischen den Molenströmen durch Gleichung (24) gegeben ist. Die Integration des CO-Molenstromes ausgehend von der Oberfläche ($r=r_s$, $p_{\text{CO}}=p_{\text{CO}_s}$) zur Flamme ($r=r_F$, $p_{\text{CO}}=0$) liefert

$$\dot{N}_{\text{CO}} = 4 \cdot \pi \cdot \frac{D}{R \cdot T} \cdot \frac{p}{\frac{1}{d_F} - \frac{1}{d}} \cdot \ln \left(1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{p_{\text{CO}_s}}{p} \right). \quad (28)$$

Der Flammenradius r_F folgt aus der Bedingung, daß die Molenströme von CO und O₂ in der Flamme im stöchiometrischen Verhältnis stehen müssen

$$\dot{N}_{\text{CO}} = -2 \cdot \dot{N}_{\text{O}_2}. \quad (29)$$

Mit Gleichung (28) und (25) ergibt sich hieraus

$$d_F = d \cdot \left[1 - \frac{p}{p_{\text{O}_2\infty}} \cdot \ln \left(1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{p_{\text{CO}_s}}{p} \right) \right]. \quad (30)$$

Der noch unbekannte Oberflächenpartialdruck des Kohlenmonoxids p_{CO_s} ist über den Partialdruckverlauf des Kohlendioxids mit dem Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2\infty}$ verknüpft. Den Zusammenhang zwischen den Konzentrationsgradienten der äquimolaren Diffusionsströme im Bereich Flamme-Umgebung erhält man durch Einsetzen des 1. Fickschen Gesetzes in Gleichung (23)

$$-\frac{D}{R \cdot T} \cdot \frac{dp_{\text{O}_2}}{dr} = \frac{D}{R \cdot T} \cdot \frac{dp_{\text{CO}_2}}{dr}. \quad (31)$$

Aus der Integration beginnend in der Umgebung ($p_{\text{O}_2}=p_{\text{O}_2\infty}$, $p_{\text{CO}_2}=p_{\text{CO}_2\infty}$) bis zu einer beliebigen Stelle

$$-\int_{p_{\text{O}_2\infty}}^{p_{\text{O}_2}} dp_{\text{O}_2} = \int_{p_{\text{CO}_2\infty}}^{p_{\text{CO}_2}} dp_{\text{CO}_2} \quad (32)$$

ergibt den Zusammenhang zwischen dem CO₂- und O₂-Partialdruck

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{O}_2\infty} - p_{\text{O}_2} + p_{\text{CO}_2\infty}. \quad (33)$$

Folglich beträgt der Partialdruck des CO₂ in der Flamme ($p_{\text{O}_2}=0$)

$$p_{\text{CO}_2F} = p_{\text{O}_2\infty} + p_{\text{CO}_2\infty}. \quad (34)$$

Im Bereich Oberfläche–Flamme diffundieren 2 Mol CO gegen 1 Mol CO₂. In Gleichung (24) müssen daher die nichtäquimolaren Diffusionsströme für CO und CO₂ aus Gleichung (26) und (27) eingesetzt werden

$$-\frac{D}{R \cdot T} \cdot \frac{p}{p - \frac{1}{2} \cdot p_{\text{CO}}} \cdot \frac{dp_{\text{CO}}}{dr} = 2 \cdot \frac{D}{R \cdot T} \cdot \frac{p}{p + p_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{dp_{\text{CO}_2}}{dr} \quad (35)$$

Die Integration von der Flamme ($p_{\text{CO}} = 0$, $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2\text{F}}$) bis zu einem beliebigen Druck

$$-\int_0^{p_{\text{CO}}} \frac{dp_{\text{CO}}}{p - \frac{1}{2} \cdot p_{\text{CO}}} = 2 \cdot \int_{p_{\text{CO}_2\text{F}}}^{p_{\text{CO}_2}} \frac{p_{\text{CO}_2}}{p + p_{\text{CO}_2}} \quad (36)$$

liefert als Verknüpfung der CO- und CO₂-Partialdrücke

$$p_{\text{CO}} = 2 \cdot p \cdot \left[1 - \frac{p + p_{\text{CO}_2}}{p + p_{\text{CO}_2\text{F}}} \right] \quad (37)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (34) erhält man somit für den Partialdruck des CO an der Oberfläche ($p_{\text{CO}_2} = 0$)

$$p_{\text{CO}_s} = \frac{2 \cdot p \cdot (p_{\text{O}_2\infty} + p_{\text{CO}_2\infty})}{p + p_{\text{O}_2\infty} + p_{\text{CO}_2\infty}} \quad (38)$$

Bei der Verbrennung in reinem Sauerstoff ($p_{\text{O}_2\infty} = p$, $p_{\text{CO}_2\infty} = 0$) ist der Partialdruck des CO an der Oberfläche gleich dem Gesamtdruck

$$p_{\text{CO}_s}(p_{\text{O}_2\infty} = p) = p \quad (39)$$

Sind dagegen die Partialdrücke von O₂ und CO₂ sehr viel kleiner als der Gesamtdruck, beträgt der Partialdruck des CO an der Oberfläche ungefähr das doppelte der Partialdrücke von O₂ und CO₂ in der Umgebung

$$p_{\text{CO}_s}(p_{\text{O}_2\infty} + p_{\text{CO}_2\infty} \ll p) \approx 2 \cdot (p_{\text{O}_2\infty} + p_{\text{CO}_2\infty}) \quad (40)$$

Bei kleinen Partialdrücken kann der Einfluß des Stefanstromes aufgrund der nichtäquimolaren Diffusion vernachlässigt werden, wie man an den Gleichungen (26) und (27) erkennen kann.

Mit dem Oberflächenpartialdruck des CO p_{CO_s} (Gleichung (38)) läßt sich jetzt der Flammenabstand d_F (Gleichung (30)) berechnen

$$d_F = d \cdot \left[1 + \frac{\ln \left(1 + \frac{p_{\text{O}_2\infty}}{p} + \frac{p_{\text{CO}_2\infty}}{p} \right)}{\frac{p_{\text{O}_2\infty}}{p}} \right] \quad (41)$$

Bei der Verbrennung in reinem Sauerstoff ($p_{\text{O}_2\infty} = p$, $p_{\text{CO}_2\infty} = 0$) stellt sich der Flammenabstand bei

$$d_F(p_{\text{O}_2\infty} = p) = d \cdot (1 + \ln 2) \approx 1,7 \cdot d \quad (42)$$

ein. Bei kleinen Partialdrücken ergibt sich mit der Näherung (21) als Flammenabstand

$$d_F(p_{O_2\infty} + p_{CO_2\infty} \ll p) = d \cdot \left(2 + \frac{p_{CO_2\infty}}{p_{O_2\infty}}\right). \quad (43)$$

Der Flammenabstand liegt also für die Verbrennung in reiner Luft ($p_{CO_2\infty}=0$) im Bereich

$$1,7 \cdot d \leq d_F \leq 2 \cdot d \quad (44)$$

je nach Stärke des Stefanstromes.

Mit dem Flammenabstand (Gleichung (41)) läßt sich nun über Gleichung (25) der umgesetzte Kohlenstoffstrom berechnen

$$\dot{N}_C = \frac{1}{2} \cdot \dot{N}_{CO} = -\dot{N}_{O_2} = 2 \cdot \pi \cdot \frac{D}{R \cdot T} \cdot p_{O_2\infty} \cdot d \cdot \left[1 + \frac{\ln\left(1 + \frac{p_{O_2\infty}}{p} + \frac{p_{CO_2\infty}}{p}\right)}{\frac{p_{O_2\infty}}{p}}\right]. \quad (45)$$

Beschreibt man den Kohlenstoffabbrand wieder durch das Abbrandgesetz (Gleichung (6)), ergibt sich für die Abbrandzahl

$$Ab = 2 \cdot \left[1 + \frac{\ln\left(1 + \frac{p_{O_2\infty}}{p} + \frac{p_{CO_2\infty}}{p}\right)}{\frac{p_{O_2\infty}}{p}}\right]. \quad (46)$$

Als Grenzwerte gelten

$$Ab(p_{O_2\infty}=p) = 2 \cdot (1 + \ln 2) \approx 3,4 \quad (47)$$

$$Ab(p_{O_2\infty} + p_{CO_2\infty} \ll p) = 2 \cdot \left(2 + \frac{p_{CO_2\infty}}{p_{O_2\infty}}\right). \quad (48)$$

Der Stefanstrom infolge der nichtäquimolaren Diffusion behindert also etwas den Kohlenstoffumsatz. Bei der Verbrennung in Luft ($p_{O_2\infty}/p + p_{CO_2\infty}/p \approx 0,21$) kann der Einfluß der nichtäquimolaren Diffusion noch vernachlässigt werden (Fehler kleiner 5%).

Durch Vergleich des verbrannten Kohlenstoffstromes des zweistufigen Reaktionsablaufes \dot{N}_C'' (Gleichung (45)) mit dem des einstufigen Reaktionsablaufes \dot{N}_C' (Gleichung (5)), wobei $p_{CO_2\infty}$ jeweils null ist,

$$\frac{\dot{N}_C''}{\dot{N}_C'} = 1 + \frac{\ln\left(1 + \frac{p_{O_2\infty}}{p}\right)}{\frac{p_{O_2\infty}}{p}} \quad (49)$$

erkennt man, daß ein Kohlenstoffabbrand, der dem zweistufigen Reaktionsablauf folgt, schneller ist als ein Kohlenstoffabbrand, der dem einstufigen Reaktionsablauf folgt, und zwar um den Faktor 2 bei kleinen Partialdrücken und bei der Verbrennung in reinem Sauerstoff um den Faktor 1,7.

– Vergleich mit Vergasung

Der zweistufige Kohlenstoffabbrand für reine Luft ($p_{\text{CO}_2\infty}=0$) soll mit der Kohlenstoffvergasung verglichen werden, da in beiden Fällen (für kleine Partialdrücke) der Umsatz gegenüber dem Stoffübergang des Sauerstoffs an eine Oberfläche verdoppelt ist. Man kann dazu das Kohlenstoffteilchen als einen Vergaser ansehen, der laufend den Brennstoff CO produziert. Der nunmehr gasförmige Brennstoff und der Sauerstoff reagieren miteinander und zwar genau an der Stelle, an der bei kalter Vermischung die Reaktionspartner im stöchiometrischen Verhältnis stehen. Es wird daher im folgenden für die zuvor beschriebene Kohlenstoffvergasung der örtliche Partialdruckverlauf berechnet und anschließend der Ort des stöchiometrischen Verhältnisses gesucht.

Integriert man Gleichung (16) von der Umgebung ausgehend nicht bis zur Oberfläche, sondern bis zu einer beliebigen Stelle (r, p_{O_2}), und setzt für den Molenstrom des Sauerstoffs Gleichung (17) ein, ergibt sich der Partialdruckverlauf des Sauerstoffs als Funktion des Radius

$$p_{\text{O}_2} = (p + p_{\text{O}_2\infty}) \cdot \left(1 + \frac{p_{\text{O}_2\infty}}{p}\right)^{\frac{-r_s}{r}} - p. \quad (50)$$

Den Partialdruckverlauf des Kohlenmonoxids erhält man aus Gleichung (15), wenn man entsprechend wie eben zuvor vorgeht und zusätzlich Gleichung (11) berücksichtigt

$$p_{\text{CO}} = 2 \cdot p \cdot \left[1 - \left(1 + \frac{p_{\text{O}_2\infty}}{p}\right)^{\frac{-r_s}{r}}\right]. \quad (51)$$

Für den Ort r_F , bei dem die Partialdrücke im stöchiometrischen Verhältnis

$$p_{\text{CO}} = 2 \cdot p_{\text{O}_2} \quad (52)$$

stehen, ergibt sich aus Gleichung (50) und (51)

$$\frac{r_F}{r_s} = \frac{\ln\left(1 + \frac{p_{\text{O}_2\infty}}{p}\right)}{\ln\left(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{p_{\text{O}_2\infty}}{p}\right)}. \quad (53)$$

Für die Grenzfälle $p_{\text{O}_2\infty} = p$ und $p_{\text{O}_2\infty} \rightarrow 0$ erhält man wieder $r_F/r_s \approx 1,7$ und $r_F/r_s = 2$.

Gleichung (53) ist zwar nicht identisch mit der Gleichung (41) für den Flammenabstand beim zweistufigen Reaktionsablauf, die Abweichung, die in dem unterschiedlichen Wirkungsbereich der nichtäquimolaren Diffusion liegt, ist jedoch kleiner als 1%. Man kann die zweistufige Verbrennung daher als eine Kohlenstoffvergasung interpretieren. Die Flamme stellt sich dort ein, wo bei kalter Vermischung CO und O₂ im stöchiometrischen Verhältnis stehen. Die Verdoppelung des Umsatzes gegenüber dem einstufigen Verbrennungsablauf ist somit in der Molzahlerhöhung infolge der Vergasung begründet.

2.2 Experimentell ermittelte Umsatzgeschwindigkeiten

Tu, Davis and Hottel [5] haben den Abbrand von angeströmten Graphitkugeln (\varnothing ca. 25 mm) in Abhängigkeit von der Temperatur und Sauerstoffkonzentration der Anströmung gemessen. Ihre Abbrandraten sind über Gleichung (6) und (8) in eine Abbrandzahl umgerechnet worden und in **Bild 2** über der Reynoldszahl aufgetragen. Man erkennt, daß der Kohlenstoffabbrand bei Solidtemperaturen oberhalb 1100°C im untersuchten Reynoldszahlenbereich nicht mehr von der Temperatur abhängig ist. Da die Reaktionsgeschwindigkeit aber sehr stark von der Temperatur abhängt, kann sie den Abbrand also bei Temperaturen über 1100°C nicht mehr beeinflussen, was einer unendlich hohen Reaktionsgeschwindigkeit gleichkommt. Für Temperaturen kleiner 1100°C hat die Reaktionsgeschwindigkeit auf den Abbrand einen erheblichen Einfluß. Vergleicht man nun den Abbrand mit dem Stoffübergang der überströmten Kugel [6],

$$Sh = 2 + 0,664 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}, \quad (54)$$

so stellt man fest, daß der Abbrand um den Faktor 2 größer ist als der vergleichbare Stoffübergang von Sauerstoff an die Solidoberfläche.

Prinzipiell gleiche Ergebnisse ergeben sich auch aus den Versuchen von Smith und Gudmundsen [7], die den Abbrand von Kokskugeln im Durchmesserbereich 1,8 bis 4 mm untersucht haben. Eigene, bisher noch nicht veröffentlichte Abbrandversuche an

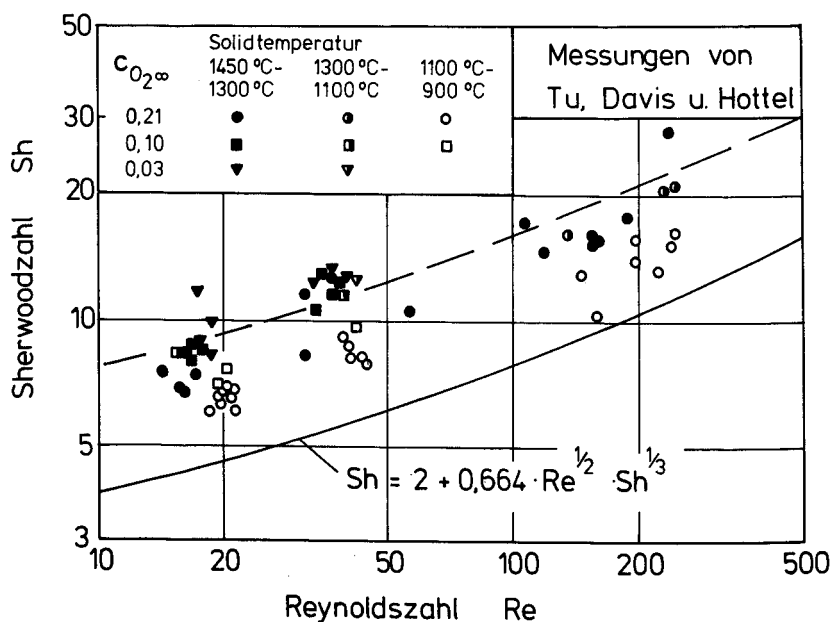


Bild 2:
Abbrand mit Luft angeströmter Graphitkugeln

überströmten Graphitplatten sowie Abbrandversuche von Matsui et al. [8], [1] im Stau-punkt einer Prallströmung bestätigen, daß auch in diesen Fällen die Abbrandzahlen im stoffübergangsbestimmten Bereich doppelt so hoch sind wie die vergleichbaren Sherwoodzahlen.

Aus dem Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Ergebnissen kann für den diffusionsbestimmten Abbrand eines Kohlenstoffteilchens folgendes geschlossen werden:

- 1) Die Umsatzgeschwindigkeit des Kohlenstoffs ist doppelt so hoch wie der vergleichbare Stoffübergang des Sauerstoffs, unabhängig, ob der Abbrand aufgrund des zweistufigen Reaktionsablaufes oder aufgrund der heterogenen Vergasung erfolgt, was in der jeweiligen Molzahlerhöhung begründet ist.
- 2) Der Abbrand läßt sich aus der für den praktischen Anwendungsfall maßgebenden Stoffübergangsfunktion – multipliziert mit dem Faktor 2 – errechnen.

2.3 Anstieg der CO_2 -Umgebungskonzentration

Für die bisherigen Betrachtungen wurde reine Luft zugrundegelegt, d. h. der CO_2 -Partialdruck in der Umgebung zu null angenommen. Bei der Kohle/Koks-Verbrennung steigt aber mit zunehmendem Ausbrand der CO_2 -Partialdruck proportional der Sauerstoffabnahme an. Den Einfluß des CO_2 -Anstiegs auf den Abbrand kann man am besten an der Gleichung (45) für den umgesetzten Kohlenstoffstrom bei kleinen Partialdrücken erkennen. Mit der Näherung (21) ergibt sich

$$\dot{N}_C = 2 \cdot \pi \cdot \frac{D}{R \cdot T} \cdot d \cdot [2 \cdot p_{\text{O}_2\infty} + p_{\text{CO}_2\infty}]. \quad (55)$$

Der Kohlenstoffumsatz erfolgt dann sowohl durch das O_2 als auch durch das CO_2 der Umgebung. Ist in der Anströmung kein O_2 , sondern nur CO_2 vorhanden, findet trotzdem eine Umsetzung des Kohlenstoffs zu CO statt, das dann jedoch nicht weiter zu CO_2 verbrannt werden kann. In diesem Fall ($p_{\text{O}_2\infty} = 0$) wird der Kohlenstoffumsatz allein durch den Stoffübergang des CO_2 an die Oberfläche bestimmt. Da hierbei 1 Molekül CO_2 1 Atom C umsetzt, geht der Partialdruck $p_{\text{CO}_2\infty}$ mit dem Faktor 1 in die Abbrandgleichung (55) ein, der Partialdruck $p_{\text{O}_2\infty}$ dagegen aufgrund der Molzahlerhöhung bei der Vergasung mit dem Faktor 2. Bei unterstöchiometrischer Kohleverbrennung kann man also eine vollständige Umsetzung des festen Kohlenstoffs erhalten, vorausgesetzt, die Temperaturen sind so hoch, daß das Boudouard-Gleichgewicht noch zum CO hin verschoben und die Verweilzeit genügend lang ist. Das Abgas besteht dann aus CO_2 und einem dem unterstöchiometrischen Verhältnis entsprechenden Anteil CO.

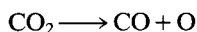
Nach Gleichung (41) wird der Flammenabstand d_F bei zunehmendem Ausbrand in der Feuerung (steigender CO_2 -Partialdruck und fallender O_2 -Partialdruck in der Umgebung) größer. Diesem Effekt wirkt die mit zunehmendem Ausbrand stärker in Erscheinung tretende chemische Kinetik entgegen.

3. Einfluß der chemischen Kinetik auf den Abbrand

3.1 Boudouard-Reaktion

3.1.1 Reaktionsgeschwindigkeitsansatz

Zur Beschreibung der Kinetik der Boudouard-Reaktion existieren in der Literatur unterschiedliche Ansätze, die Laurendeau [3] gegenübergestellt hat. Man geht davon aus, daß die Boudouard-Reaktion in zwei Schritten abläuft, Zerfall des CO_2 zu CO und atomarem Sauerstoff



und Reaktion von atomarem Sauerstoff und Kohlenstoff



wobei der zweite Schritt, die eigentliche heterogene Reaktion, geschwindigkeitsbestimmend ist [10]. Unklarheit besteht darüber, ob das CO_2 schon in der Gasphase vor der Solidoberfläche oder erst auf der Oberfläche zerfällt. Je nachdem erhält man andere Desorptions- und Adsorptionsgleichgewichte und dadurch unterschiedliche Oberflächenbelegungen durch den atomaren Sauerstoff. Der chemische Umsatz steht in einer exponentiellen Abhängigkeit von dieser Oberflächenbelegung, wobei allerdings der Exponent meistens zu 1 angenommen wird. Die in [9] zitierten Untersuchungen haben sich daher mit dem qualitativen Ablauf der Reaktion befaßt, und die Messungen dazu wurden an pulverförmigen Kohlenstoffproben durchgeführt. Zur Bestimmung des quantitativen Umsatzes sind jedoch Messungen an Proben mit definierten Oberflächen notwendig. Die experimentell ermittelten Werte der Geschwindigkeit der Boudouard-Reaktion streuen erheblich. Der Bereich der gemessenen Aktivierungsenergien beträgt 92 kJ/mol bis 400 kJ/mol [9].

Es ist deshalb schwierig, mit einem gesicherten Wert für die Reaktionsgeschwindigkeit rechnen zu können, worauf auch schon Adomeit et al. [11] und Caram und Amundson [12] in ihren Arbeiten hinwiesen.

Zur Beschreibung der Kinetik der Boudouard-Reaktion wurde hier von dem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz

$$\dot{n}_{\text{C}} = \frac{k_{\text{B}}/(\text{R} \cdot T) \cdot p_{\text{CO}_2}}{1 + k_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} + k_{\text{CO}} \cdot p_{\text{CO}}} \quad (56)$$

ausgegangen. Bei Temperaturen oberhalb 900°C sind die Konstanten k_{CO_2} und k_{CO} sehr klein. Sie werden daher vernachlässigt, zumal Zahlenwerte für den Reaktionskoeffizienten k_{B} nur ungesichert angegeben werden können. Für die Boudouard-Kinetik wird deshalb der Ansatz

$$\dot{n}_{\text{C}} = \frac{k_{\text{B}}}{\text{R} \cdot T} \cdot p_{\text{CO}_2} \quad (57)$$

zugrundegelegt.

3.1.2 Abbrandgeschwindigkeit

Die Kinetik der homogenen Verbrennungsreaktion wird in diesem Abschnitt weiterhin als unendlich schnell vorausgesetzt. Bei endlicher Boudouard-Kinetik stellt sich an der Oberfläche ein von null abweichender Partialdruck $p_{\text{CO}_2\text{S}}$ ein, der mit abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Das treibende Partialdruckgefälle für den Stofftransport wird dadurch geringer, der Kohlenstoffabbrand sinkt. Die Berechnung der Abbrandgeschwindigkeit entspricht der bisherigen Vorgehensweise, wenn jeweils für den Oberflächenpartialdruck des Kohlendioxids der von null abweichende Wert für $p_{\text{CO}_2\text{S}}$ eingesetzt wird. Als zusätzliche Gleichung zur Bestimmung dieser Oberflächenkonzentration kommt nur der Langmuir-Hinshelwood-Ansatz (57) hinzu. Der gesamte Berechnungsgang wird deshalb hier nicht detailliert wiedergegeben, sondern nur die wichtigsten Gleichungen. Die Glieder aufgrund der nichtäquimolaren Diffusion werden vernachlässigt, da sonst die Gleichungen nicht mehr nach den gesuchten Größen explizit auflösbar sind. Dies stellt jedoch keinen großen Fehler dar, da der Einfluß der nichtäquimolaren Diffusion bei den üblichen Partialdrücken $p_{\text{O}_2}/p + p_{\text{CO}_2}/p < 0,21$ weniger als 5% ausmacht.

Aus der Integration des CO_2 -Partialdruckverlaufes (Gleichung (27) ohne nichtäquimolares Glied) von der Oberfläche $p_{\text{CO}_2\text{S}}$ bis zur Flamme $p_{\text{CO}_2\text{F}} = p_{\text{CO}_2\infty} + p_{\text{O}_2\infty}$ (Gleichung (34)) und dem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz (57) erhält man wegen $\dot{N}_{\text{C}} = -\dot{N}_{\text{CO}_2}$ für den CO_2 -Oberflächenpartialdruck

$$p_{\text{CO}_2\text{S}} = \frac{p_{\text{O}_2\infty} + p_{\text{CO}_2\infty}}{1 + \frac{\text{Da}_\text{B}}{2} \cdot \left(1 - \frac{d}{d_\text{F}}\right)}. \quad (58)$$

Da_B ist die Damköhlerzahl der Boudouard-Reaktion

$$\text{Da}_\text{B} = \frac{k_\text{B} \cdot d}{D}. \quad (59)$$

Die Integration von Gleichung (36) für kleine Partialdrücke liefert für den CO -Oberflächenpartialdruck

$$p_{\text{CO}_2\text{S}} = 2 \cdot (p_{\text{O}_2\infty} + p_{\text{CO}_2\infty} - p_{\text{CO}_2\text{S}}). \quad (60)$$

Mit Gleichung (58) und der Näherung (21) ergibt sich aus Gleichung (30) für den Flammenabstand

$$\frac{d_\text{F}}{d} = \frac{2 + p_{\text{CO}_2\infty}/p_{\text{O}_2\infty}}{1 + 2/\text{Da}_\text{B}}, \quad (61)$$

aus Gleichung (25) und Gleichung (45) für den Kohlenstoffumsatz

$$\dot{N}_{\text{C}} = 2 \cdot \pi \cdot \frac{D}{R \cdot T} \cdot d \cdot \frac{2 \cdot p_{\text{O}_2\infty} + p_{\text{CO}_2\infty}}{1 + 2/\text{Da}_\text{B}} \quad (62)$$

und aus Gleichung (6) und (8) für die Abbrandzahl

$$Ab = 2 \cdot \frac{2 + p_{CO_2\infty}/p_{O_2\infty}}{1 + 2/Da_B} \quad (63)$$

Der Einfluß der chemischen Kinetik der Boudouard-Reaktion kann immer durch das Glied

$$\frac{1}{1 + 2/Da_B}$$

beschrieben werden. Für $Da_B = \infty$, d. h. unendlich hohe Reaktionskinetik, gehen die Gleichungen (58) und (63) in die entsprechenden Gleichungen des vorherigen Kapitels über.

3.1.3 Veränderung des Flammenabstandes während des Abbrandes

Mit zunehmendem Abbrand wird der Partikeldurchmesser d und damit die Damköhlerzahl kleiner, was zur Folge hat, daß sich der Flammenabstand verringert (Gleichung (61)). Die Flamme, die im Realfall immer eine endliche Ausdehnung besitzt, würde sich der Oberfläche schließlich so weit nähern, daß Sauerstoff an die Oberfläche gelangt und die beiden anderen heterogenen Reaktionen dort ebenfalls ablaufen könnten. Die mit dem Abbrand gleichzeitig stattfindende CO_2 -Anreicherung der Umgebung vergrößert jedoch den Flammenabstand wieder. Um die Entwicklung des Flammenabstandes und damit die möglichen Reaktionsabläufe während des Abbrandes besser verfolgen zu können, ist es zweckmäßig, den Abbaugrad A des Partikels

$$A = 1 - \left(\frac{d}{d_0}\right)^3 \quad (64)$$

einzuführen, wobei d_0 den Ausgangsdurchmesser des Partikels vor der Verbrennung bezeichnet. In einer technischen Feuerung steht für jedes Kohlepartikel nur eine bestimmte Menge Luft zur Verfügung. Die Abnahme des O_2 -Gehaltes der Luft während der Verbrennung ist somit entsprechend der Massenbilanz proportional dem Abbaugrad der Partikel

$$p_{O_2\infty} = p_{O_2\infty} \cdot (1 - A/\Lambda), \quad (65)$$

wobei $p_{O_2\infty}$ der Anfangspartialdruck des O_2 in der Luft (in der Regel 0,21 bar) und Λ der Luftfaktor der Verbrennung ist. Der Abbaugrad A in Gleichung (65) ist der Gesamt-abbaugrad aller Partikel in einer Feuerung, der sich anteilmäßig aus dem Abbaugrad der einzelnen Kornfraktionen zusammensetzt. Der Gesamt-abbaugrad hängt somit jedoch von der jeweiligen Korngrößenverteilung der aufgegebenen Kohle ab. Für die nachfolgenden, prinzipiellen Betrachtungen, wird daher vereinfachend angenommen, daß der Abbaugrad A in Gleichung (65) gleich dem des jeweils betrachteten Einzel-partikels ist. Die Ergebnisse gelten daher genau nur für Feuerungen, in denen Partikel mit gleichen Durchmessern verbrannt werden, was bei einer Übertragung von Ergeb-

nissen auf eine Korngrößenverteilung beachtet werden muß. Der CO_2 -Gehalt steigt proportional der O_2 -Abnahme

$$p_{\text{CO}_2\infty} = p_{\text{O}_2\infty} \cdot A/\Lambda. \quad (66)$$

Führt man noch die Damköhlerzahl Da_{oB} ein, die mit dem Ausgangsdurchmesser gebildet ist

$$\text{Da}_{\text{oB}} = \frac{k_B \cdot d_o}{D} = \text{Da}_B \cdot (1-A)^{-1/3} \quad (67)$$

und somit während des Abbrandes konstant bleibt, erhält man aus Gleichung (61) für den Flammenabstand

$$\frac{d_F}{d} = \frac{2 + \frac{A/\Lambda}{1-A/\Lambda}}{1 + \frac{2 \cdot (1-A)^{-1/3}}{\text{Da}_{\text{oB}}}} \quad (68)$$

Die Veränderung des Flammenabstandes während des Abbrandes zeigt **Bild 3**. Bei der Verbrennung eines Einzelteilchens mit dem Ausgangsdurchmesser d_o in einer großen

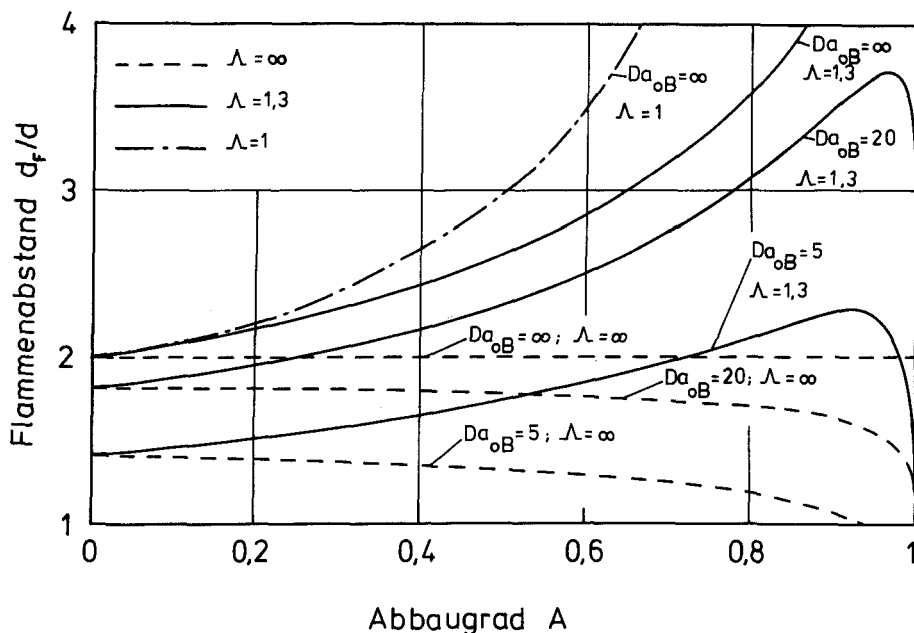


Bild 3:

Veränderung des Flammenabstandes während des Abbrandes bei verschiedenen Luftfaktoren und Damköhlerzahlen der Boudouard-Reaktion für eine unendliche Reaktionsgeschwindigkeit in der Gasphase (CO -Verbrennung)

Luftmenge $\Lambda = \infty$) nimmt der Flammenabstand während des Abbrandes (relativ zum jeweiligen Durchmesser d) stetig ab. Für Damköhlerzahlen $Da_{OB} > 20$ macht sich die Abnahme des Flammenabstandes erst bei Abbaugraden in der Nähe von eins stärker bemerkbar. Der Flammenabstand steigt dagegen bei Luftfaktoren, wie sie gewöhnlich in Feuerungen vorliegen, zunächst an. Die Zunahme des Flammenabstandes aufgrund des CO_2 -Anstiegs in der Umgebung überwiegt die Abnahme durch den mit kleiner werdendem Durchmesser wachsenden Anteil der chemischen Kinetik. Erst gegen Ende des Abbrandes, im Bereich $0,95 < \Lambda < 1$, fällt der Flammenabstand steil ab. Je kleiner der Luftfaktor ist, desto stärker steigt der Flammenabstand an. Ein Partikel in einer Feuerung ($\Lambda = 1,3$) mit einer Damköhlerzahl im Ausgangszustand von z. B. $Da_{OB} = 5$, hat zu Beginn seiner Verbrennung einen relativ kleinen Flammenabstand, so daß Sauerstoff durchaus bis an seine Oberfläche gelangen könnte und der Umsatz folglich über mehrere heterogene Reaktionen abliefe. Während seines Abbaus vergrößert sich jedoch der Flammenabstand, so daß der Sauerstoff immer mehr in der Gasphase umgesetzt wird und schließlich die Oberfläche nicht mehr erreicht. Kurz vor dem Ende des Abbaus treten dann wieder dieselben Verhältnisse auf wie am Anfang der Verbrennung. Wie groß nun die Ausdehnung der Flammenzone ist, wird im folgenden Abschnitt untersucht.

3.2 Verbrennungsreaktion

3.2.1 Reaktionsgeschwindigkeitsansatz

Über den qualitativen Verlauf der homogenen Verbrennungsreaktion existieren viele Arbeiten, die sich hauptsächlich mit den verschiedenen auftretenden Zwischenstufen der Reaktionsfolge befassen. Die wenigen Arbeiten, die den quantitativen Umsatz der Verbrennungsreaktion untersuchten, haben Howard, Williams und Fine [13] zusammengefaßt. Sie geben für den Umsatz der Verbrennungsreaktion

$$\dot{n}_{CO_2} = \tilde{Q}^2 \cdot k_V \cdot c_{CO} \cdot c_{O_2}^{1/2} \cdot c_{H_2O}^{1/2} \quad (69)$$

an. Hieran sind \tilde{Q} die molare Dichte des Gemisches und k_V der Reaktionskoeffizient der homogenen Verbrennungsreaktion. Die Konzentrationen c_i sind definiert als Partial- zu Gesamtdruck

$$c_i = \frac{p_i}{p} \quad (70)$$

Dieser Ansatz, der für die hier dargestellten Berechnungen benutzt wurde, ist als Mittelwert anzusehen, da die von den verschiedensten Autoren experimentell ermittelten Werte für den Reaktionskoeffizienten k_V sowie für den Exponenten der Konzentrationen c_{O_2} und c_{H_2O} *) stark voneinander abweichen. Matsui, Tsuji und Makino [14] geben an, daß der Wasserdampf nur bei sehr kleinen Konzentrationen katalytisch

*) Die durch diesen Wasserdampfanteil verursachten Wassergasreaktionen wurden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

wirkt, bei höheren dagegen inhibierend. Der Reaktionsgeschwindigkeitsansatz sowie die Werte des Reaktionskoeffizienten müssen deshalb mit der entsprechenden Unsicherheit betrachtet werden.

3.2.2 Grenzschicht der kugelförmigen Partikel

Durch die bisherige Voraussetzung einer unendlich hohen Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrennungsreaktion konnte die Grenzschicht in zwei Bereiche aufgeteilt werden (Oberfläche–Flamme, Flamme–Umgebung), in denen keine Stoffsenken bzw. -quellen auftraten. Dadurch vereinfachten sich die Grenzschichtgleichungen und es ergaben sich analytische Lösungen. Bei endlichen Reaktionsgeschwindigkeiten überlappen sich jedoch die Konzentrationen von CO und O₂ (Bild 1), so daß in der Grenzschicht ungleich verteilte Senken und Quellen vorliegen. Für die isotherme, stationäre Verbrennung eines Kohlenstoffteilchens mit der Form einer Kugel lautet in diesem Fall die Gleichung für den CO₂-Transport unter Vernachlässigung der Glieder aufgrund der nichtäquimolaren Diffusion

$$O = \tilde{q} \cdot D \cdot \left(\frac{d^2 c_{CO_2}}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dc_{CO_2}}{dr} \right) + \tilde{q}^2 \cdot k_V \cdot c_{H_2O}^{1/2} \cdot c_{O_2}^{1/2} \cdot c_{CO}. \quad (71)$$

Mit der Damköhlerzahl 2. Art für die Verbrennungsreaktion

$$Da_V = \frac{\tilde{q} \cdot k_V \cdot c_{H_2O}^{1/2} \cdot d^2}{D} \quad (72)$$

und dem Radius

$$R = r/r_s \quad (73)$$

läßt sich Gleichung (71) auch dimensionslos darstellen

$$\frac{d^2 c_{CO_2}}{dR^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{dc_{CO_2}}{dR} + \frac{1}{4} \cdot Da_V \cdot c_{O_2}^{1/2} \cdot c_{CO} = 0. \quad (74)$$

Entsprechend der Umsatzgleichung $2 CO + O_2 \rightarrow 2 CO_2$ ist die Zunahme des CO₂-Molenstromes gleich der Abnahme des CO-Molenstromes und gleich dem doppelten der Abnahme des O₂-Molenstromes. Daraus folgen für die Konzentrationen von CO und O₂

$$\frac{d^2 c_{CO}}{dR^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{dc_{CO}}{dR} = - \frac{d^2 c_{CO_2}}{dR^2} - \frac{2}{R} \cdot \frac{dc_{CO_2}}{dR} \quad (75)$$

und

$$\frac{d^2 c_{O_2}}{dR^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{dc_{O_2}}{dR} = - \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2 c_{CO_2}}{dR^2} - \frac{1}{R} \cdot \frac{dc_{CO_2}}{dR} \quad (76)$$

Als Randbedingungen gelten an der Oberfläche $R=1$:
für CO₂

$$c_{CO_2,s} = \frac{2}{Da_B} \cdot \frac{dc_{CO_2}}{dR}$$

(Der an die Oberfläche diffundierende CO_2 -Strom ist gleich dem, der durch die chemische Kinetik umgesetzt werden kann: $\tilde{q} \cdot D \cdot dc_{\text{CO}_2}/dr = \tilde{q} \cdot k_B \cdot c_{\text{CO}_2S}$)

für CO

$$\frac{dc_{\text{CO}}}{dR} = -2 \cdot \frac{dc_{\text{CO}_2}}{dR} \quad (78)$$

(Entsprechend der Umsatzgleichung $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$ ist der CO-Strom doppelt so groß wie der des CO_2)

für O_2

$$c_{\text{O}_2S} = \frac{4}{\text{Da}_H} \cdot \frac{dc_{\text{O}_2}}{dR} \quad (79)$$

(Entsprechend der Umsatzgleichung $2 \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$ ist der durch die heterogene Vergasung umgesetzte Kohlenstoffstrom doppelt so groß wie der an die Oberfläche diffundierende O_2 -Strom: $\tilde{q} \cdot k_H \cdot c_{\text{O}_2S} = 2 \cdot \tilde{q} \cdot D \cdot dc_{\text{O}_2}/dr$. Der Reaktionsansatz ist analog dem der Boudouard-Reaktion (Gleichung (56)). Die Damköhlerzahl Da_H ist analog Gleichung (58) mit dem Reaktionskoeffizienten k_H der heterogenen Vergasungsreaktion gebildet.)

In der Umgebung $R = \infty$ sind die Konzentrationen vorgegeben:

$$c_{\text{CO}_2} = c_{\text{CO}_2\infty}; c_{\text{CO}} = 0; c_{\text{O}_2} = c_{\text{O}_2\infty}. \quad (80)$$

Die Umgebungskonzentrationen hängen entsprechend Gleichung (65) und (66) vom Abbaugrad ab. Die Damköhlerzahl der Verbrennungsreaktion verändert sich ebenfalls mit dem Abbaugrad

$$\text{Da}_V = \text{Da}_{oV} \cdot (1 - A)^{2/3}, \quad (81)$$

wobei Da_{oV} die mit dem Ausgangsdurchmesser d_o gebildete (konstante) Damköhlerzahl entsprechend Gleichung (67) ist.

Das Gleichungssystem (74) bis (80) ist nur numerisch lösbar. In **Bild 4** sind die Konzentrationsverläufe verglichen für die beiden Damköhlerzahlen $\text{Da}_V = \infty$ und $\text{Da}_V = 60$ zu Beginn der Verbrennung ($A = 0$) und bei hoher Boudouard-Kinetik ($\text{Da}_B > 30$). Bei einer Damköhlerzahl $\text{Da}_V = 60$ hat die homogene Reaktionszone schon eine erhebliche Ausdehnung, der Sauerstoffumsatz ist aber noch weit vor der Oberfläche abgeschlossen. Die bei Temperaturen oberhalb ca. 1700°C einsetzende Dissoziation hat bis Temperaturen von etwa 2100°C noch keine Bedeutung, da bis dahin die Konzentrationen im Flammzentrum ($d_F/d = 2$) noch erheblich von den Gleichgewichtskonzentrationen abweichen. Wie groß nun der Bereich der Damköhlerzahlen Da_V ist, bei denen der Sauerstoff noch vollständig in der Gasphase umgesetzt wird und somit nur der zweistufige Verbrennungsablauf möglich ist, hängt von der Damköhlerzahl der Boudouard-Reaktion Da_B , dem Luftfaktor Λ und dem Abbaugrad A ab. Das Zentrum der Reaktionszone, weiterhin als Flammenabstand bezeichnet, zeigt ungefähr die gleiche Abhängigkeit vom Abbaugrad wie in **Bild 3** dargestellt.

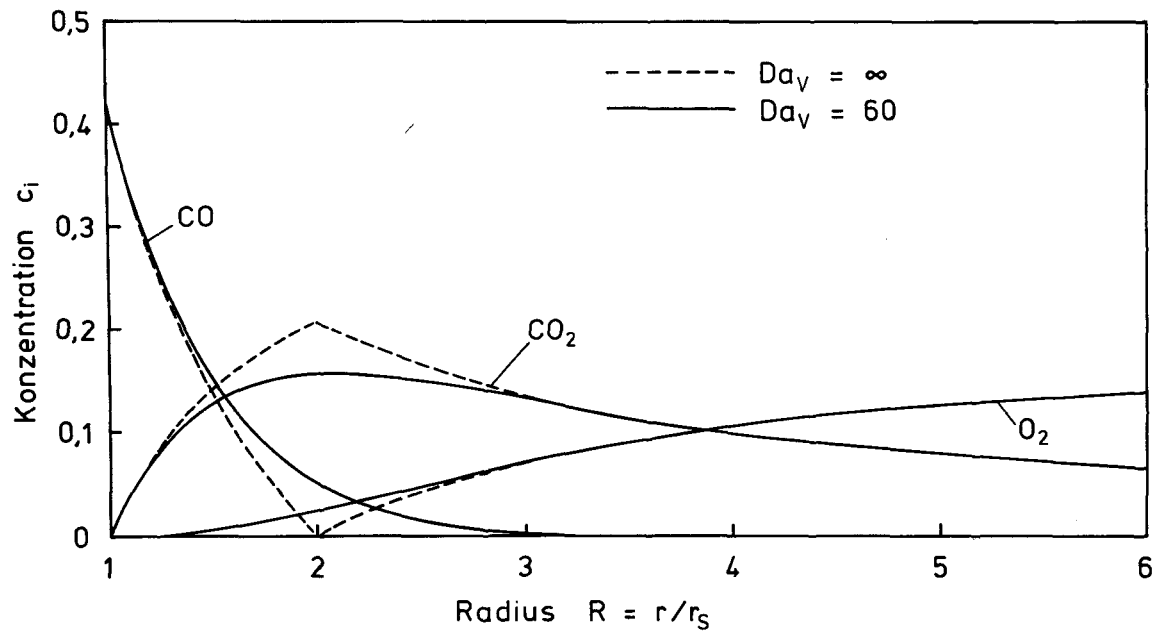


Bild 4:
 Konzentrationsgrenzschicht der Kohlenstoffkugel bei der Verbrennung in Luft ($C_{O,\infty} = 0,21$)
 und hoher chemischer Kinetik an der Oberfläche ($Da_B > 40$)

Als untere Grenze der Damköhlerzahlen Da_V , bei denen der O_2 -Umsatz an der Oberfläche noch als vernachlässigbar angesehen werden kann, wird eine Oberflächenkonzentration des Sauerstoffs von 5% der jeweiligen Umgebungskonzentration festgelegt. Für die Verbrennung in großer Luftmenge gilt dann

$$Da_V^* (\Lambda = \infty; Da_B > 30) > 30. \quad (82)$$

Ob Sauerstoff an die Oberfläche gelangt, hängt wesentlich mit von der Damköhlerzahl der Boudouard-Reaktion ab. Bei Damköhlerzahlen $Da_B < 30$ wird der Flammenabstand so klein, daß selbst bei Damköhlerzahlen $Da_V \gg 30$ Sauerstoff die Oberfläche erreicht.

Die Damköhlerzahl der Verbrennung nimmt während des Abbrandes proportional d^2 ab. Für eine Verbrennung bei $\Lambda = 1,3$ wächst der Abstand des Flammenzentrums jedoch so stark (Bild 3), daß auch bei Damköhlerzahlen $Da_V \ll 30$ der Sauerstoff noch vollständig in der Gasphase umgesetzt werden kann. Ein Teilchen mit einer Anfangsdamköhlerzahl $Da_{oV} = 30$ hat bei einem Abbaugrad von 95% nur noch eine tatsächliche Damköhlerzahl $Da_V = 4$. Die Ausdehnung der Reaktionszone beträgt dann mehrere Partikeldurchmesser. Haben die Kohlenstoffpartikel schon im Ausgangszustand Damköhlerzahlen $Da_{oV} > 30$ und $Da_{oB} > 30$, ist im Abbaubereich $0 \leq A < 0,95$ der Sauerstoffumsatz an der Oberfläche vernachlässigbar

$$Da_{oV}^* (\Lambda = 1,3; Da_{oB} > 30) > 30. \quad (83)$$

3.2.3 Umsatzgeschwindigkeit

Sind die Damköhlerzahlen der beiden heterogenen Reaktionen unendlich hoch ($Da_{oB} = Da_{oH} = \infty$), hat die chemische Kinetik der homogenen Verbrennungsreaktion keinen Einfluß auf die Umsatzgeschwindigkeit. Die Höhe der Verbrennungskinetik bestimmt dann lediglich den Anteil der beiden heterogenen Reaktionen am Gesamtumsatz. Da die Boudouard-Reaktion endotherm, die heterogene Vergasung jedoch exotherm ist, hängen die Temperaturen dagegen immer von der Höhe der Verbrennungskinetik ab.

In **Bild 5** ist der Einfluß der chemischen Kinetik der Verbrennungsreaktion auf den Kohlenstoffumsatz bei verschiedenen heterogenen Reaktionsgeschwindigkeiten dargestellt. Zuerst wird der Fall betrachtet, daß die Geschwindigkeit der Boudouard-Reaktion klein ($Da_{oB} = 1$) und die der heterogenen Vergasung wesentlich höher ($Da_{oH} = 100$) ist. Zu Beginn des Abbrands ($A = 0$) ist der Anteil der Boudouard-Reaktion am Umsatz daher gering. Bei sehr großen Luftfaktoren sinkt der Boudouard-Anteil mit zunehmendem Abbaugrad, da die Damköhlerzahl Da_V nach Gleichung (81) laufend abnimmt und somit immer weniger CO_2 erzeugt wird, während das Sauerstoffangebot unverändert bleibt. Bei kleinen Luftfaktoren (z. B. $\Lambda = 1,3$) verringert sich dagegen mit dem Abbrand der O_2 -Gehalt und der CO_2 -Gehalt steigt an. Je größer Da_{oV} ist, desto größer ist selbstverständlich auch der Boudouard-Anteil. Wenn nun die chemische Kinetik der Boudouard-Reaktion kleiner als die der heterogenen Vergasung

Anteil d.Boudouard-Reakt.
am heterogenen Umsatz

Kohlenstoffumsatz
 $\dot{M}_C / \dot{M}_{C_{\max}}$

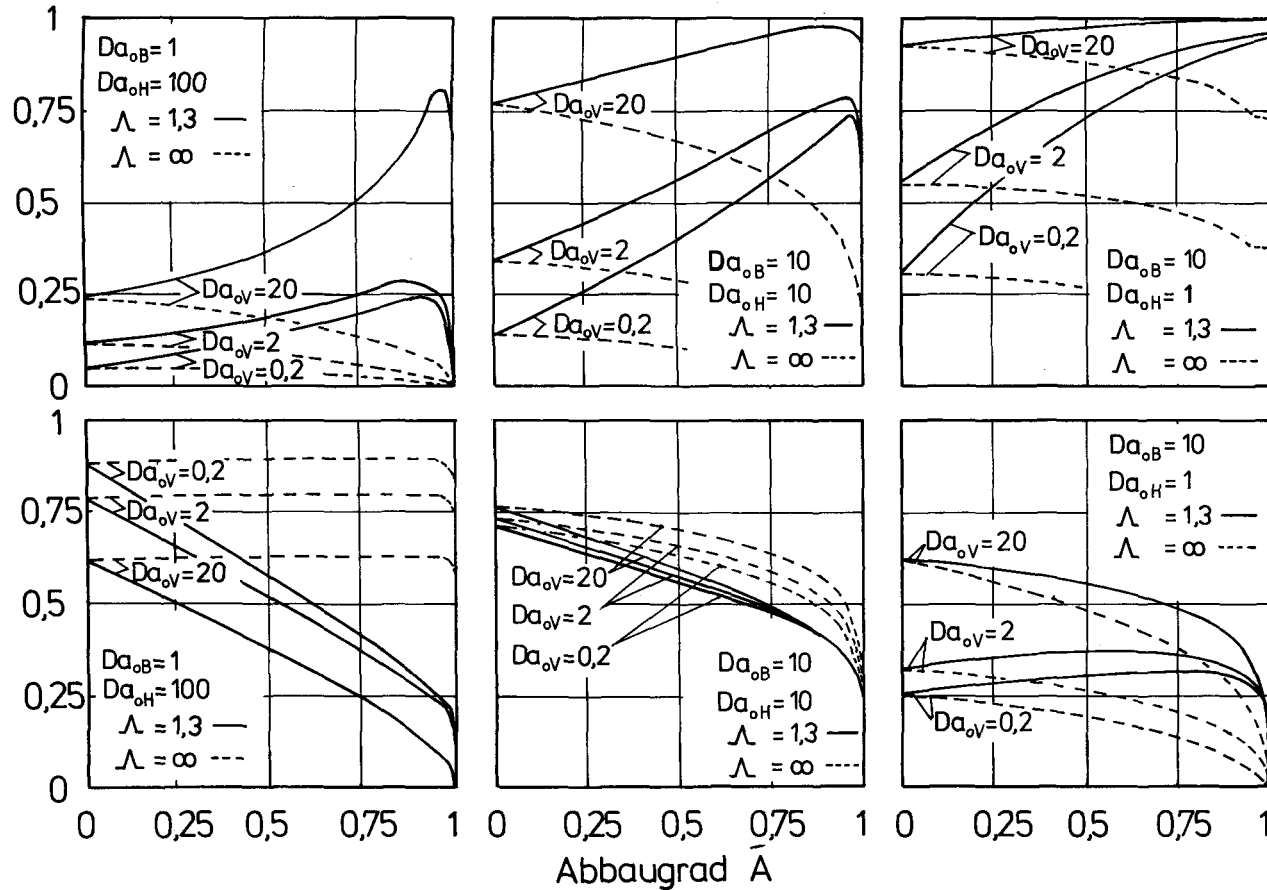


Bild 5:

Einfluß der Damköhlerzahlen der Boudouard-Reaktion Da_{oB} , der heterogenen Vergasung Da_{oH} und der homogenen Verbrennung Da_{oV} auf den Kohlenstoffabbau für die beiden Luftfaktoren $\Lambda = \infty$ und $\Lambda = 1,3$

ist, wird durch eine Erhöhung der chemischen Kinetik der homogenen Verbrennungsreaktion der Kohlenstoffumsatz verzögert. Der maximale Kohlenstoffumsatz $\dot{M}_{C \max}$ liegt jeweils bei unendlich hoher chemischer Kinetik und zu Beginn des Abbrandes (maximales Sauerstoffangebot) vor. Bei gleich großen Damköhlerzahlen der beiden heterogenen Reaktionen (mittleres Teilbild) wird der Einfluß der Verbrennungskinetik auf den Kohlenstoffumsatz verschwindend gering. Der Einfluß auf den Anteil der beiden heterogenen Reaktionen am Umsatz bleibt dagegen bestehen. Tritt schließlich der Fall ein $Da_{oB} > Da_{oH}$, steigt mit zunehmender Damköhlerzahl Da_{oV} auch der Kohlenstoffumsatz an.

In Feuerungen verändern sich die Damköhlerzahlen nicht nur aufgrund der Durchmesserabnahme, sondern auch aufgrund von Temperaturänderungen, die zum einen durch den Wandel der Reaktionsanteile am Umsatz und zum anderen durch die Wärmeübergangsverhältnisse hervorgerufen werden. Dadurch kann das Verhältnis der Damköhlerzahlen Da_B/Da_H und damit der Reaktionsmechanismus und die Abbrandgeschwindigkeit sich auch während des Abbrandverlaufes noch verändern.

4. Temperaturfeld

4.1 Temperaturverlauf bei unendlicher Verbrennungskinetik

Unter der Annahme einer unendlich hohen Reaktionsgeschwindigkeit in der Gasphase ($Da_V = \infty$) lassen sich auch für die Temperaturen analytische Gleichungen angeben. Für den stationären Wärmestrom \dot{Q} in der Grenzschicht der Kugel gilt

$$\dot{Q} = -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \lambda \cdot \frac{dT}{dr} \quad (84)$$

Der Wärmestrom \dot{Q}_{SF} zwischen Solidoberfläche und Flamme beträgt dann

$$\dot{Q}_{SF} = 4 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot \frac{T_F - T_S}{1/r_F - 1/r_S} \quad (85)$$

der Wärmestrom $\dot{Q}_{F\infty}$ zwischen Flamme und Umgebung ($r = \infty$)

$$\dot{Q}_{F\infty} = 4 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot \frac{T_F - T_\infty}{1/r_F} \quad (86)$$

Die gesuchten Temperaturen an der Oberfläche T_S und in der Flamme T_F ergeben sich aus den Randbedingungen. Die von der Flamme zur Oberfläche fließende Wärme

$$\dot{Q}_{SF} = -\frac{1}{2} \cdot \dot{N}_{CO} \cdot \Delta h_B - \pi \cdot d^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_S^4 - T_{\infty}^4) \quad (87)$$

wird dort zum einen Teil für die endotherme Boudouard-Reaktion (Δh_B ist die molare Reaktionsenthalpie) verbraucht und zum anderen Teil als Festkörperstrahlung (ε ist das Strahlungsaustauschverhältnis, σ die Stefan-Boltzmann-Konstante) in die Umgebung der Temperatur T_{∞} abgegeben. Die Temperatur der mit dem Teilchen im Strahlungsaustausch stehenden Umgebung braucht nicht identisch zu sein mit der Um-

gebungstemperatur T_∞ des Fluids. Gasstrahlung wurde nicht berücksichtigt. Ein Wärme flu ß in das Teilchen ist vernachlässigbar, da die gesamte aufzubringende innere Energie weniger als 3% der Reaktionsenthalpie beträgt. Die in der Flamme freier werdende Wärme (Δh_V ist die molare Verbrennungsenthalpie) wird zur Oberfläche und in die Umgebung (T_∞) abgeleitet.

$$\dot{N}_{CO} \cdot \Delta h_V = \dot{Q}_{SF} - \dot{Q}_{F\infty} \quad (88)$$

Mit den in den vorherigen Kapiteln hergeleiteten Gleichungen für den Molenstrom \dot{N}_{CO} (Gleichung (62)) und dem Flammenabstand d_F (Gleichung (61)) erhält man dann als Oberflächentemperatur

$$T_S = T_\infty + \frac{p_{O_2,\infty}/p}{Le \cdot \bar{c}_p} \cdot [-2 \cdot \Delta h_V - \Delta h_B] \cdot \frac{2 + p_{CO_2,\infty}/p_{O_2,\infty}}{1 + 2/Da_B} - \frac{\varepsilon \cdot \sigma \cdot d}{2 \cdot \lambda} \cdot (T_S^4 \cdot T_{\infty_e}^4) \quad (89)$$

und als Flammentemperatur

$$T_F = T_\infty + \frac{p_{O_2,\infty}/p}{Le \cdot \bar{c}_p} \cdot [-2 \cdot \Delta h_V - \Delta h_B] - \frac{\varepsilon \cdot \sigma \cdot d \cdot (1 + 2/Da_B)}{2 \cdot \lambda \cdot (2 + p_{CO_2,\infty}/p_{O_2,\infty})} \cdot (T_S^4 - T_{\infty_e}^4) \quad (90)$$

Hierin sind Le die Lewiszahl und \bar{c}_p die mittlere molare spezifische Wärmekapazität des Gemisches. Die Zahlenwerte der einzelnen Größen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Es sei schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß Gleichung (90) zu hohe Flammentemperaturen ergibt, da erstens die Dissoziation hierin nicht berücksichtigt ist und zweitens eine endliche Reaktionsgeschwindigkeit in der Gasphase gerade die Flammenspitze erheblich abbaut, wie im nächsten Abschnitt noch gezeigt werden wird.

Zur Berechnung der Solid- und Flammentemperatur müssen die Umgebungstemperatur des Fluids T_∞ , die Temperatur T_{∞_e} der mit den Teilchen im Strahlungsaustausch stehenden Umgebung und die Umgebungskonzentrationen von O_2 und CO_2 bekannt sein, die jedoch alle von den speziellen Bedingungen in einem Feuerraum abhängen. Der mit dem Ausbrand abnehmende O_2 -Partialdruck hängt unter anderem von der Strömungsführung im Feuerraum ab und die mit dem Ausbrand zunächst steigende und dann wieder fallende Umgebungstemperatur T_∞ von den Wärmeübergangsverhältnissen. Es ist daher sehr schwer, allgemeingültige Temperaturverläufe anzugeben.

Vergleichbare Zustände liegen in etwa zu Beginn der Verbrennung vor, bei der noch die Sauerstoffkonzentration 21% und die Fluidtemperatur ca. 20°C (ohne Luftverwärmung) betragen. Für diesen Spezialfall sind die Solid- und Flammentemperaturen in **Bild 6** angegeben. Die maßgebende Umgebungstemperatur des Strahlungsaustausches T_{∞_e} für ein Kohlepartikel hängt von seiner Lage im Feuerraum ab. Am Rand steht ein Partikel im Strahlungsaustausch mit der (relativ) kalten Wand und seinen benachbarten Partikeln. In der Feuerraummitte ist ein Partikel von Partikeln etwa gleicher Temperatur umgeben, so daß hier nahezu kein Strahlungsaustausch stattfindet. Der Einfluß der Festkörperstrahlung bei Partikeln kleiner als 200 µm ist sehr gering. Auf den kleinen Strahlungswärmeübergang der Partikel bei Kohlenstaubfeuerungen hat schon Günther in [15] hingewiesen. Erst Partikel mit Durchmessern über ca. 1 mm werden in

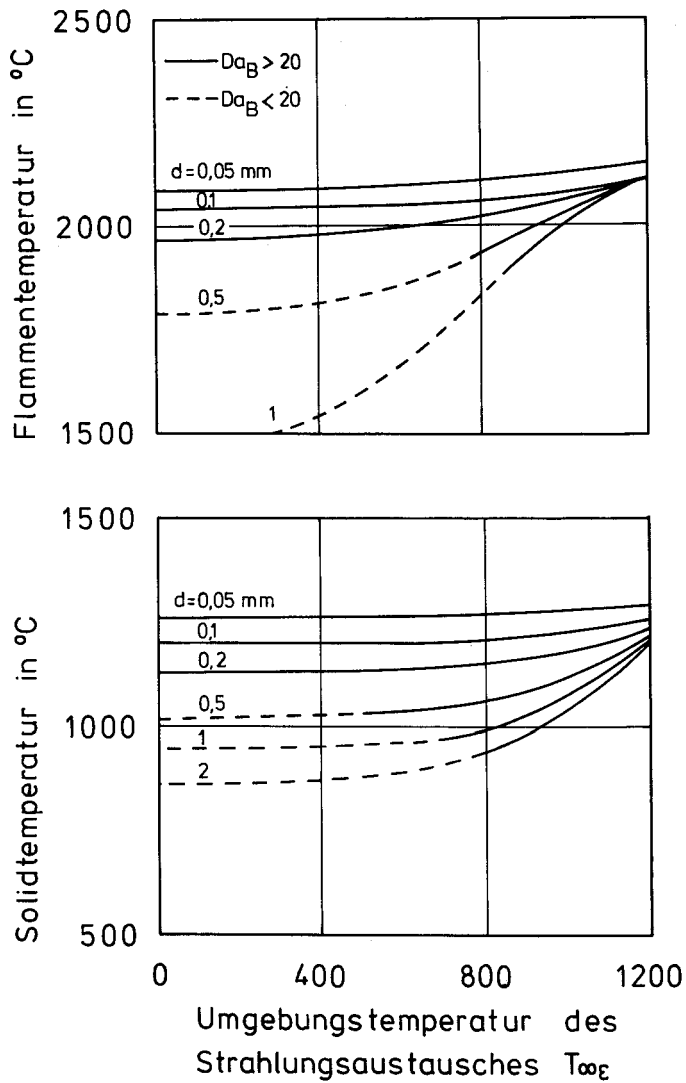


Bild 6:

Einfluß der Festkörperstrahlung bei verschiedenen Partikeldurchmessern zu Beginn der Verbrennung ($T_{\infty} = 293$ K, $C_{O_2,\infty} = 0,21$)

einer kalten Umgebung aufgrund ihrer hohen Strahlungsverluste nicht mehr selbständig verbrennen können. Sinken die Solidtemperaturen ca. unter 1050°C, fällt die Damköhlerzahl der Boudouard-Reaktion unter den Wert 20, so daß ein O₂-Umsatz auch an der Oberfläche wahrscheinlich wird. Diese exotherme Reaktion wird die Solidtemperatur wieder ansteigen lassen. In diesen Fällen ($Da_B < 20$) ist das aufgestellte Gleichungssystem nicht mehr gültig, und die berechneten Temperaturverläufe sind nur noch gestrichelt dargestellt.

4.2 Temperaturverlauf bei endlicher Verbrennungskinetik

Ist die chemische Kinetik der homogenen Verbrennungsreaktion endlich, lautet die Energiegleichung

$$4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \left(\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dT}{dr} \right) + \Delta h_v \cdot \frac{d\dot{N}_{CO}}{dr} = 0 \quad (91)$$

oder in dimensionsloser Form

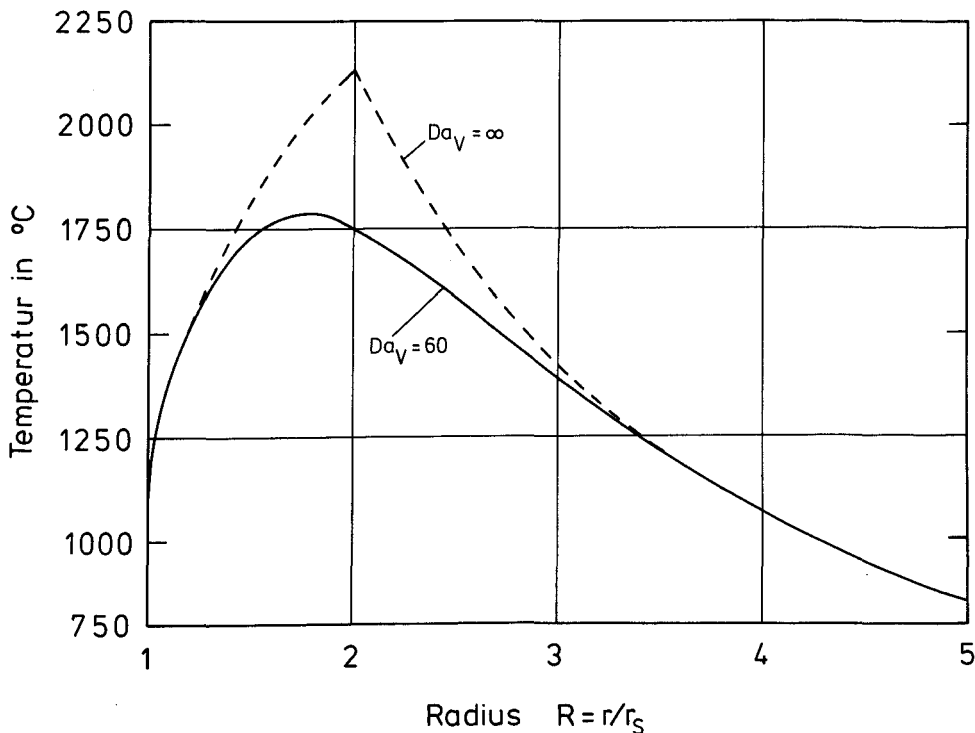


Bild 7:

Temperaturgrenzschicht der Kohlenstoffkugel bei der Verbrennung in Luft ($C_{O_2,\infty} = 0,21$)
und hoher chemischer Kinetik an der Oberfläche ($Da_B > 30$)

$$\frac{d^2T}{dR^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{dT}{dR} - \frac{\Delta h_V}{Le \cdot \tilde{c}_p} \cdot \left(\frac{d^2c_{CO}}{dR^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{dc_{CO}}{dR} \right) = 0. \quad (92)$$

Als Randbedingungen gelten entsprechend dem vorherigen Abschnitt an der Oberfläche untere Vernachlässigung der Strahlungsverluste

$$\frac{dT}{dR} = - \frac{\Delta h_B}{2 \cdot Le \cdot \tilde{c}_p} \cdot \frac{dc_{CO}}{dR} \quad (93)$$

und in der Umgebung wieder $T = T_\infty$. Die Gleichungen der Konzentrationsverteilung des CO sind im Abschnitt 3.2.2 angegeben.

Bild 7 vergleicht die auf diese Weise berechnete Temperaturverteilung für die Damköhlerzahl $Da_V = 60$ mit der analytisch berechneten Temperaturverteilung zu Beginn der Verbrennung ($A = 0$) bei einer hohen chemischen Kinetik der Boudouard-Reaktion ($Da_B > 20$). Die unter der Bedingung $Da_V = \infty$ analytisch berechenbaren Solidtemperaturen (Gleichung (89)) stimmen mit den numerisch berechneten Solidtemperaturen bei endlicher Verbrennungskinetik überein. Die Flammentemperaturen bei endlicher Verbrennungskinetik liegen dagegen deutlich unter den Flammenspitzen bei $Da_V = \infty$ (Gleichung (90)).

4.3 Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte

Der Einfluß der Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte auf die Grenzschicht und damit auf den Wärme- und Stoffübergang der Kugel, soll kurz am Beispiel der stationären Wärmeleitung erklärt werden, für die die Energiegleichung in der Form

$$\frac{d}{dr} (4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \lambda(T) \cdot \frac{dT}{dr}) = 0 \quad (94)$$

gilt. Da für die stationäre Diffusion die analoge Differentialgleichung

$$\frac{d}{dr} (4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \varrho(T) \cdot D(T) \cdot \frac{dc}{dr}) = 0 \quad (95)$$

gültig ist, und die sich entsprechenden Stoffwerte bei Gasen ebenfalls analoge Temperaturabhängigkeit besitzen, die sehr gut durch den Potenzansatz

$$\frac{\lambda}{\lambda_\infty} \approx \frac{\varrho \cdot D}{\varrho_\infty \cdot D_\infty} = \left(\frac{T}{T_\infty} \right)^z \quad (96)$$

angenähert werden kann [16], muß das Temperatur- und Konzentrationsfeld auch bei temperaturabhängigen Stoffwerten analog sein. Die für den Wärmeübergang hergeleiteten Aussagen gelten somit analog für den Stoffübergang. Setzt man Gleichung (96) in Gleichung (94) ein, ergibt sich durch Ausdifferenzieren die Differentialgleichung

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dT}{dr} + \frac{z}{T} \cdot \left(\frac{dT}{dr} \right)^2 = 0. \quad (97)$$

Als Randbedingungen sind die Wandtemperatur T_w und die Umgebungstemperatur T_∞ vorgegeben. Führt man als dimensionslose Größen den Radius R nach Gleichung (73) und die Temperatur

$$\Theta = \frac{T - T_\infty}{T_w - T_\infty} \quad (98)$$

ein, erhält man als Lösung

$$\Theta = \left\{ \left[1 - \frac{1}{R} + \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{T_w}{T_\infty} \right)^{1+Z} \right]^{\frac{1}{1+Z}} - 1 \right\} \cdot \frac{1}{T_w/T_\infty - 1}. \quad (99)$$

Aus der Gleichberechtigung des Newtonschen Abkühlungsgesetzes und des Fourier'schen Wärmeleitgesetzes

$$\alpha \cdot (T_w - T_\infty) = -\lambda_w \cdot \left(\frac{dT}{dr} \right)_w \quad (100)$$

folgt für den Wärmeübergang als Nußeltzahl

$$Nu \equiv \frac{\alpha \cdot d}{\lambda} = -2 \cdot \frac{\lambda_w}{\lambda} \cdot \left(\frac{d\Theta}{dR} \right)_w. \quad (101)$$

Die Nußeltzahl läßt sich mit dem Wärmeleitkoeffizienten bei der Wandtemperatur λ_w , bei der Umgebungstemperatur λ_∞ oder bei der mittleren Grenzschichttemperatur λ_m

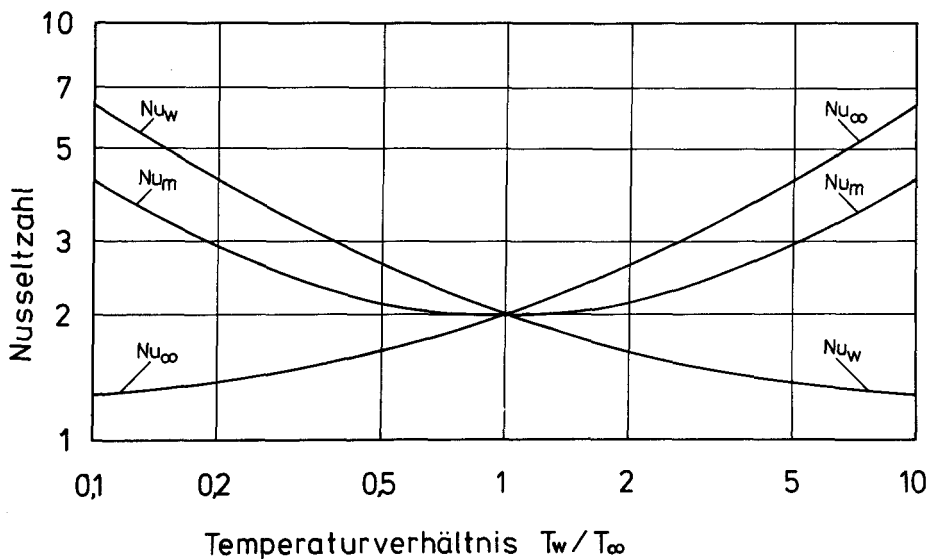


Bild 8:

Wärmeübergang an der Kugel in einem ruhenden Gas mit temperaturabhängigem Wärmeleitkoeffizienten, der in die Nußeltzahl bei Wand- (T_w), Umgebungs- (T_∞) und mittlerer Grenzschichttemperatur (T_m) eingesetzt ist

$$T_m = \frac{1}{2} \cdot (T_w + T_\infty) \quad (102)$$

bilden. Aus **Bild 8** ist zu ersehen, daß die auf die mittlere Grenzschichttemperatur bezogene Nußeltzahl die geringsten Abweichungen von der Nußeltzahl $Nu = 2$ für konstante Stoffwerte hat. Im Bereich $0,5 < T_w/T_\infty < 2$ ist die Abweichung von $Nu = 2$ kleiner als 5%. In [17] wurde gezeigt, daß bei überströmten Körpern die Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte auf den Wärmeübergang bei Gasen hinreichend genau berücksichtigt wird, wenn die Stoffwerte mit der mittleren Grenzschichttemperatur gebildet werden. Da in Feuerungen aufgrund der hohen absoluten Temperaturen die Temperaturverhältnisse gering sind, reicht es aus, die Stoffwerte bei einer mittleren Grenzschichttemperatur einzusetzen.

5. Abbrandverlauf von Einzelteilchen

Nachdem in den vorherigen Kapiteln die Grundlagen zur Berechnung der Abbrandgeschwindigkeit bereitgestellt wurden, wird damit nun der prinzipielle Abbrandverlauf von Kohlepartikeln und die Anteile der Diffusion und der chemischen Kinetik an der Abbrandzeit ermittelt. Der zeitliche Verlauf des Abbrandes der Kohleteilchen ist maßgebend für die Verteilung der Wärmequelle im Feuerraum und die Länge der Flamme.

Die Verbrennungszeit setzt sich aus den Anteilen Erwärmung, Entgasung und Verbrennung des Koksrestes zusammen. Die Zeit der Entgasung, die teilweise noch parallel mit der Erwärmung verläuft, hängt vom Gehalt an flüchtigen Bestandteilen ab. Wie eingangs dieser Arbeit bereits erwähnt, betragen die Zeitanteile der Erwärmung und Vergasung größenordnungsmäßig 10% der Gesamtabbrandzeit. In diesem Kapitel wird nur die Verbrennungszeit des Koksrestes betrachtet. Auf diese ist noch ein Zuschlag zu addieren, um die Gesamtverbrennungszeit zu erhalten. Der Zuschlag ist abhängig von der Kohlensorte bzw. -qualität.

Zur Berechnung der Abbrandzeit des Koksrestes werden folgende Annahmen getroffen:

- Das Koks Korn ist kugelförmig (Ausgangsdurchmesser d_0 , Dichte ρ_C).
- Der Durchmesser d nimmt mit der Zeit kontinuierlich ab. Ein zwischenzeitliches Blähen der Kohle findet nicht statt.
- Die sich bildende Ascheschicht hat keine Auswirkung auf den Stoffübergang und den Abbrand.
- Die Porendiffusion ist unbedeutend, da bei den Teilchen im μm -Bereich die Diffusionswege äußerst kurz sind.
- Die chemische Kinetik aller möglichen Reaktionsfolgen wird in dem Reaktionskoeffizienten k_B der Boudouard-Reaktion zusammengefaßt. Dies stellt eine sehr einschneidende Maßnahme dar, eine genauere Aufschlüsselung der chemischen Kinetik bringt aber keine Verbesserung, da, wie bereits erwähnt, die Reaktionskoeffizienten der einzelnen Reaktionen zu ungenau bekannt sind. Die nachfolgend berechneten

Abbrandzeiten von Partikeln, auf deren Abbrandgeschwindigkeit die chemische Kinetik starken Einfluß ausübt, müssen deshalb mit der entsprechenden Unsicherheit betrachtet werden. Der in Tabelle 1 angegebene Wert für den Reaktionskoeffizienten der Gesamt-Reaktion stammt aus eigenen Versuchen an Graphitproben, die in Luft bei verschiedenen Temperaturen verbrannten. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß der unter diesen Versuchsbedingungen ermittelte Reaktionskoeffizient alle Reaktionsmechanismen beinhaltet. Ungefähr gleiche Reaktionskoeffizienten haben Moormann et al. [18], [19] gemessen. Mit diesen Reaktionskoeffizienten können die gemessenen Abbrandraten von Tu et al. [5] und Smith et al. [7] bei kleinen Temperaturen gut nachvollzogen werden.

Die zeitliche Abnahme der Masse m_C eines Kohlenstoffteilchens berechnet sich aus dem Abbrandgesetz entsprechend Gleichung (6)

$$\frac{dm_C}{dt} = -\pi \cdot d^2 \cdot \frac{M_C \cdot \lambda}{R \cdot T} \cdot p_{O_2\infty} \quad (103)$$

M_C bedeutet die Molmasse des Kohlenstoffs und t die Zeit. Ersetzt man die Masse und den Durchmesser des Kohlenstoffteilchens durch den Abbaugrad

$$A = 1 - \frac{m_C}{m_{oC}} = 1 - \left(\frac{d}{d_o}\right)^3 \quad (104)$$

(m_{oC} ist die Ausgangsmasse), drückt den Abbrandkoeffizienten γ durch die Abbrandzahl Ab nach Gleichung (63) aus und berücksichtigt noch die Abhängigkeit der Umgebungspartialdrücke und der Damköhlerzahl vom Abbaugrad (Gleichung (65), (66) und (67)), erhält man als zeitliche Änderung des Abbaugrades

$$\frac{dA}{dt} = \frac{12 \cdot M_C \cdot D \cdot p_{O_2\infty}}{d_o^2 \cdot q_C \cdot R \cdot T} \cdot \frac{(1-A)^{1/3} \cdot (2-A/\Lambda)}{1 + 2/Da_{oB} \cdot (1-A)^{-1/3}} \quad (105)$$

Gleichung (105) integriert beginnend vom Anfangszustand $A=0$ für $t=0$ ergibt

$$t = \frac{q_C \cdot R \cdot T \cdot d_o^2}{24 \cdot M_C \cdot D \cdot p_{O_2\infty}} \cdot \frac{\Lambda}{(2 \cdot \Lambda - 1)^{1/3}} \cdot f(A, \Lambda) \quad (106)$$

mit

$$\begin{aligned} f(A, \Lambda) = & 2 \cdot \sqrt{3} \cdot \left(1 + \frac{(2 \cdot \Lambda - 1)^{-1/3}}{Da_{oB}}\right) \cdot \\ & \cdot \arctg \frac{\sqrt{3} \cdot [1 - (1-A)^{1/3}]}{2 \cdot (2 \cdot \Lambda - 1)^{1/3} - 1 + (1-A)^{1/3} \cdot [2 \cdot (2 \cdot \Lambda - 1)^{-1/3} - 1]} + \left(1 - \frac{(2 \cdot \Lambda - 1)^{-1/3}}{Da_{oB}}\right) \cdot \\ & \cdot \ln \left[\frac{(1-A)^{2/3} + 2 \cdot (1-A)^{1/3} \cdot (2 \cdot \Lambda - 1)^{1/3} + (2 \cdot \Lambda - 1)^{2/3}}{(1-A)^{2/3} - (1-A)^{1/3} \cdot (2 \cdot \Lambda - 1)^{1/3} + (2 \cdot \Lambda - 1)^{2/3}} \right] \cdot \\ & \cdot \frac{1 - (2 \cdot \Lambda - 1)^{1/3} + (2 \cdot \Lambda - 1)^{2/3}}{1 + 2 \cdot (2 \cdot \Lambda - 1)^{1/3} + (2 \cdot \Lambda - 1)^{2/3}} \end{aligned} \quad (107)$$

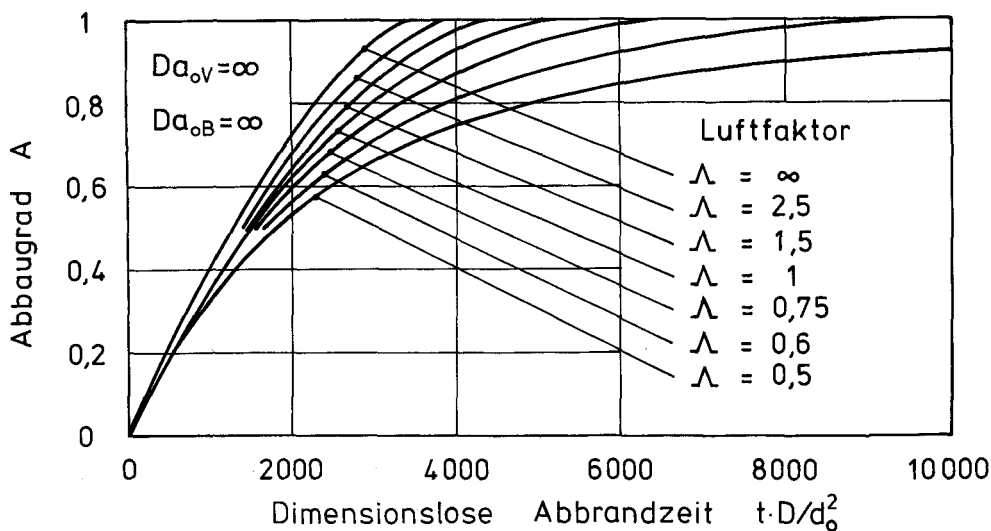


Bild 9:

Abbaugradverlauf einzelner Kohlenstoffpartikel in Luft von 1000°C bei diffusionsbestimmtem Abbrand

Für den diffusionsbestimmten Abbrand ($Da_{oB} = \infty$) sind die Abbaugradverläufe in **Bild 9** dargestellt. Bei einem Luftfaktor $\Lambda = \infty$ erfolgt der schnellste Abbrand. Mit abnehmendem Luftfaktor sinkt während der Verbrennung auch der Sauerstoffgehalt der Umgebung, der Abbrand verzögert sich. Der reale Abbrandverlauf von Teilchen in Feuerungen hat ein abweichendes Aussehen, da die Abnahme des O_2 -Gehaltes bei einer Korngrößenverteilung nicht, wie hier vereinfacht angenommen, proportional dem Abbaugrad des jeweils betrachteten Einzelteilchens ist. In einer Feuerung mit einem Aufgabegut gleicher Korngröße verbrennen alle Teilchen gleich schnell. Bei einer realen Korngrößenverteilung des Aufgabegutes brennt jedoch der Feinanteil in einer kürzeren Zeit ab, in der die O_2 -Konzentration erst sehr wenig gesunken ist. Der Abbrand des Feinanteils verläuft daher in etwa nach der Kurve für $\Lambda = \infty$. Für den Grobanteil sinkt dagegen die O_2 -Umgebungskonzentration aufgrund des hohen frühzeitigen Sauerstoffbedarfs des Feinanteils schneller als in Gleichung (65) angenommen, so daß seine Abbrandverläufe gegenüber denen in Bild 9 flacher sind. Der Gesamtabbaugrad einer Korngrößenverteilung wird also zu Beginn des Verbrennungsvorganges stärker und gegen Ende hin schwächer ansteigen als der Abbaugrad des Einzelteilchens bzw. der Einkornverteilung nach Bild 9. Aus Bild 9 ist aber ersichtlich, daß auch bei einer unterstöchiometrischen Verbrennung aufgrund der Boudouard-Reaktion an der Feststoffoberfläche der Abbaugrad eins erreicht werden kann. Der Kohlenstoff ist dann zwar nicht vollständig verbrannt, es befindet sich noch ein Teil CO im Verbrennungsgas, der feste Kohlenstoff ist jedoch völlig abgebaut. Für einen Luftfaktor $\Lambda = 0,5$ wird

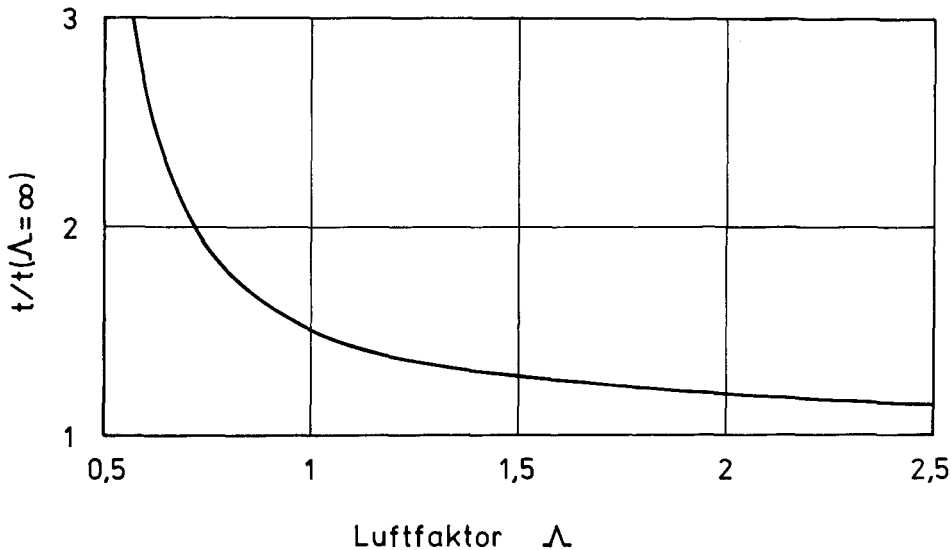


Bild 10:

Einfluß des Luftfaktors auf die Abbrandzeit

der Abbaugrad eins erst nach unendlich langer Zeit erreicht. Für Luftfaktoren $\Lambda < 0,5$ ist ein vollständiger Umsatz nicht mehr möglich.

Smith und Gudmundsen [7] haben Abbaugradverläufe von angeströmten Graphitkugeln bei $\Lambda = \infty$ und $Da_B = \infty$ gemessen. Ihre zeitlichen Abbaugrade weichen von denen aus Gleichung (106) und (107) berechneten nur um maximal $\pm 10\%$ ab, wenn man die Zeit nach Gleichung (106) um einen Faktor verkürzt, der den besseren Stoffübergang an den Graphitkugeln bei Versuchsbedingungen berücksichtigt. Dieser Faktor ist das Verhältnis der Sherwoodzahl bei Versuchsbedingung (berechnet aus Gleichung (54) mit der Reynoldszahl der Anströmung) zu der diesen Berechnungen zugrundeliegenden minimalen Sherwoodzahl $Sh = 2$.

Zur Berechnung der Gesamtabbaugradzeit ($A = 1$) vereinfacht sich Gleichung (107) zu

$$f(A=1, \Lambda) = 2 \cdot \sqrt{3} \cdot \left(1 + \frac{(2 \cdot \Lambda - 1)^{-1/3}}{Da_{oB}}\right) \cdot \arctg \frac{\sqrt{3}}{2 \cdot (2 \cdot \Lambda - 1)^{1/3} - 1} + \ln \frac{1 - (2 \cdot \Lambda - 1)^{1/3} + (2 \cdot \Lambda - 1)^{2/3}}{1 + 2 \cdot (2 \cdot \Lambda - 1)^{1/3} + (2 \cdot \Lambda - 1)^{2/3}}. \quad (108)$$

Der Einfluß des Luftfaktors Λ auf die Gesamtabbrandzeit ist in **Bild 10** gezeigt. Im Bereich $\Lambda > 1$ ist keine nennenswerte Abhängigkeit des Kurvenverlaufes von der Damköhlerzahl Da_{oB} vorhanden. Durch eine Erhöhung des Luftfaktors kann im Bereich

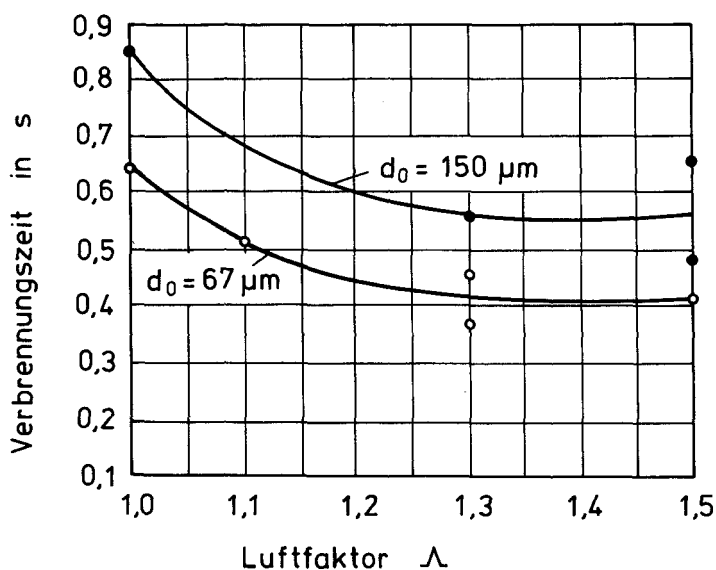
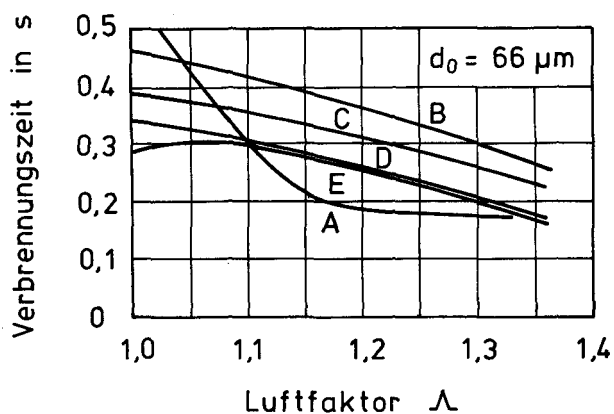


Bild 11:

Gemessene Verbrennungszeiten in Abhängigkeit des Luftfaktors nach Hinz [20] (unteres Teilbild) und Audubert [21] (oberes Teilbild)

der überstöchiometrischen Verbrennung die Abbrandzeit nicht wesentlich verkürzt werden. Dies bestätigen die Messungen von Hinz [20] und Audubert [21] (**Bild 11**).

Hinz hat den Ausbrand zweier Braunkohlenstaubflammen ($\rho_c = 0,7 \text{ g/cm}^3$) untersucht, wobei die erste nur aus Partikeln mit $d_o = 67 \text{ }\mu\text{m}$ und die zweite nur aus Partikeln mit $d_o = 150 \text{ }\mu\text{m}$ bestand. Für diese Einkornverteilung stimmt die diesen Berechnungen zugrundeliegende Verknüpfung des Abbaugrades des Einzelteilchens mit der Änderung der Umgebungskonzentration (Gleichung (65) und (66)) genau. Somit sind die Ausbrandzeiten dieser Flamme mit denen nach Gleichung (106) vergleichbar. Die Abbrandzeiten stimmen überein bei den $67 \text{ }\mu\text{m}$ -Teilchen für eine Solidtemperatur von 950°C und bei den $150 \text{ }\mu\text{m}$ -Teilchen für eine Solidtemperatur von 1000°C . Die Solidtemperaturen während der Versuche sind leider nicht bekannt. Solidtemperaturen um 950°C bis 1000°C sind jedoch denkbar.

Messungen der Abbrandzeit von Einzelteilchen im Korngrößenbereich $55 \text{ }\mu\text{m}$ bis $225 \text{ }\mu\text{m}$ unter definierten Bedingungen liegen von Stalherm, Jüntgen und Peters vor [22]. Sie beobachteten den Abbrand von Kokspartikeln mit einer Hochgeschwindigkeitskamera in einer ruhenden Umgebung, das entspricht $\Lambda = \infty$ und $Sh = 2$. Die Körner waren in einem Maschendrahtnetz eingeklemmt und wurden von diesem zunächst aufgeheizt und anschließend auf konstanter Temperatur gehalten. Man kann davon ausgehen, daß dabei Maschendraht- und Solidtemperatur annähernd gleich sind. Die gemessenen Abbrandzeiten sind abhängig von der Aufheizgeschwindigkeit des Drahtnetzes. Die Aufheizzeit des Drahtnetzes lag in der Größenordnung der Abbrandzeit, so daß bei den Versuchen erstens keine konstante Solidtemperatur vorhanden war und zweitens die feinen Partikel in einem niedrigeren Temperaturbereich verbrannten als die großen Partikel. Die gemessenen und berechneten Abbrandzeiten stimmen überein, wenn man für die Partikel eine mittlere Solidtemperatur zugrundelegt, die von 950°C für das $55 \text{ }\mu\text{m}$ -Teilchen mit dem Durchmesser kontinuierlich auf 1020°C für das $225 \text{ }\mu\text{m}$ -Teilchen steigt. Diese Solidtemperaturen erscheinen bei einer maximalen Drahtnetztemperatur von ca. 1100°C durchaus realistisch.

Die integralen Zeitanteile der Diffusion und der chemischen Kinetik auf die Abbrandzeit von Kohlepartikeln können aus Gleichung (106) und (108) berechnet werden. Sie sind in **Bild 12** dargestellt. Ist die sich bei einer unendlich hohen Reaktionskinetik ergebende Abbrandzeit $t(k_B = \infty)$ gleich der Gesamtabbrandzeit t , wird der Abbrand nur durch Diffusion bestimmt. Der Zeitanteil $t(k_B = \infty)/t$ beträgt entsprechend eins. Sinkt der Zeitanteil $t(k_B = \infty)/t$ gegen null, wird der Abbrand nur noch durch die chemische Kinetik bestimmt.

Die differentiellen Zeitanteile der Diffusion und der chemischen Kinetik verändern sich während des Abbrandes. Gegen Ende des Abbrandes eines jeden Partikels geht, wie schon mehrfach erwähnt, der differentielle Zeitanteil der chemischen Kinetik immer gegen eins, da der Stoffübergangskoeffizient unendlich hoch wird. Auf die Gesamtabbrandzeit kann der (integrale) Zeitanteil der chemischen Kinetik trotzdem vernachlässigbar sein.

Die Versuche von Stalherm et al. und Hinz liegen in einem Bereich, in dem sowohl die Diffusion als auch die chemische Kinetik den Abbrand bestimmt, wie dem Bild 12

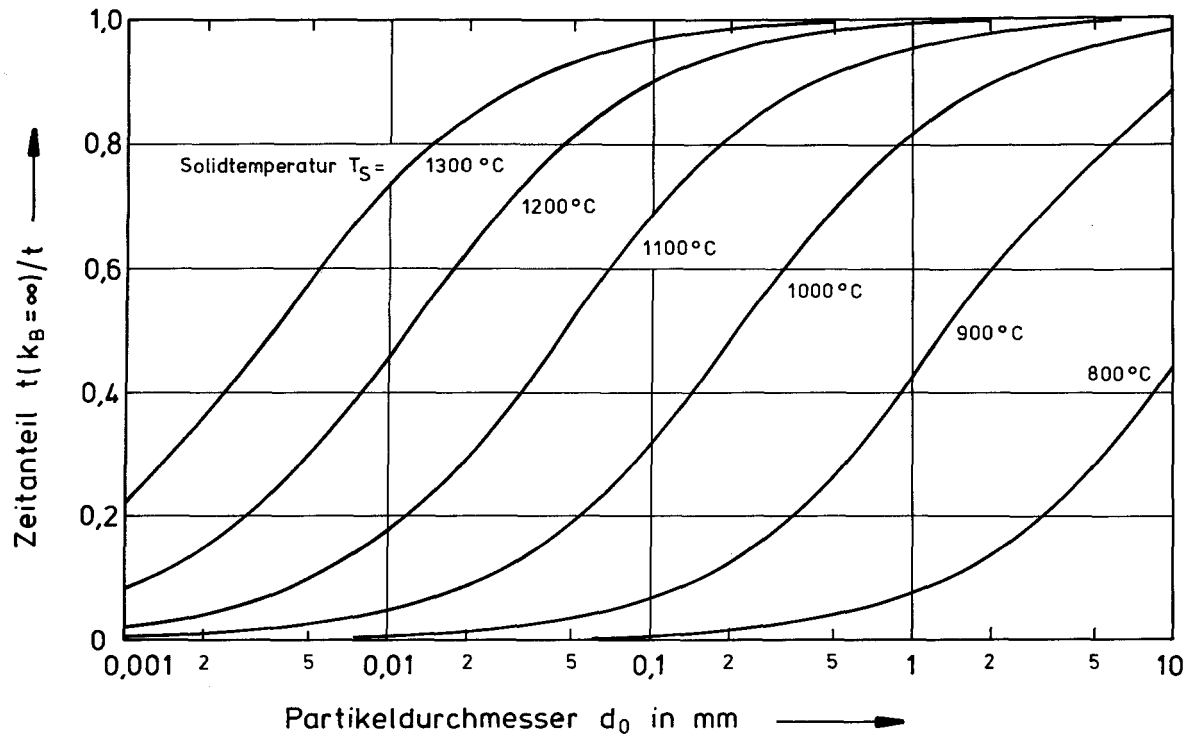


Bild 12:
 Integraler Zeitanteil der Diffusion an der Abbrandzeit von Kohlepartikel
 mit dem Anfangsdurchmesser d_0 für Luftfaktoren $\Lambda \geq 1$

entnommen werden kann. Geht man bei Kohlenstaubfeuerungen von Solidtemperaturen aus, die dicht unterhalb der Ascheerweichungstemperaturen (1150°C bis 1250°C) liegen, so ist der Anteil der chemischen Kinetik auf den Abbrand des Größtkornes (100 µm bis 250 µm) noch relativ gering. Bei Wirbelschichtfeuerungen ($1 \text{ mm} \leq d_0 < 4 \text{ mm}$, Temperaturen um 900°C) wird demnach der Abbrand aller Partikel durch Diffusion und chemische Kinetik bestimmt.

Zusammenfassung

Es wurde das Abbrandverhalten einzelner Kohlenstoffteilchen betrachtet. Ist der Abbrand zweistufig, Boudouard-Reaktion ($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{ CO}$) an der Oberfläche und CO-Verbrennung in der Gasphase, wirkt das Kohlenstoffteilchen wie ein Vergaser, der laufend den gasförmigen Brennstoff CO produziert. Die Flamme stellt sich bei dem Oberflächenabstand ein, bei dem die gasförmigen Reaktionspartner CO und O₂ bei ihrer kalten Vermischung (d.h. ohne Reaktion) im stöchiometrischen Verhältnis stehen. Der diffusionsbestimmte Kohlenstoffabbrand kann aus den gültigen Stoffübergangsfunktionen errechnet werden, multipliziert mit einem Faktor 2, der in der Molzahlerhöhung aufgrund der primären Vergasungsreaktion begründet ist. Im Laufe seines Abbrandes kommt jedes Partikel in einen Korngrößenbereich, in dem die chemische Kinetik die Verbrennung zusätzlich beeinflußt und ein Sauerstoffumsatz auch an der Oberfläche stattfindet. Dieser Korngrößenbereich hängt von der Temperatur, vom Abbaugrad und vom Luftfaktor der Verbrennung ab. Der Abbrandverlauf und der Anteil der chemischen Kinetik an der Abbrandzeit wurden dargestellt. Sämtliche Berechnungen zeigen im Rahmen ihrer Vergleichbarkeit gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen verschiedener Autoren.

Schrifttumsverzeichnis

- [1] Specht, E.: Kopplung von Konvektion mit chemischer Kinetik beim Abbrand von Kohlepartikeln. Dissertation Technische Universität Clausthal (1984).
- [2] Richter, W.: Mathematische Modelle technischer Flammen. Dissertation Universität Stuttgart (1978).
- [3] Graf, R.: Untersuchungen zum Reaktionsablauf bei Verbrennungsvorgängen in Kohlenstaubflammen. Dissertation Universität Bochum (1981).
- [4] Bird, B., Stewart, W., Lightfoot, E.: Transport Phenomena. John Wiley & Sons, New York (1966).
- [5] Tu, C. M., Davis, H., Hottel, H. C.: Combustion Rate of Carbon. Ind. Eng. Chem. 26 (1934), 747–757.
- [6] Kast, W., Krischer, O., Reinicke, H., Wintermantel, K.: Konvektive Wärme- und Stoffübertragung. Springer-Verlag Berlin (1974).
- [7] Smith, D. F., Gudmundsen, A.: Mechanism of Combustion of Individual Particles of Solid Fuels. Industrial and Engineering Chemistry 3 (1931), 277–285.
- [8] Matsui, K., Koyama, A., Uehara, K.: Fluid Mechanical Effects on the Combustion Rate of Solid Carbon. Combustion and Flame 25 (1975), 57–66.
- [9] Laurendeau, N. M.: Heterogeneous Kinetics of Coal Char Gasification and Combustion. Progress in Energy and Combustion Science 4 (1978), 221–270.

- [10] Grabke, H.-J.: Zur Kinetik der Reaktionen von Graphit mit CO_2 - CO - und H_2O - H_2 -Gemischen. Bericht der Bunsengesellschaft 70 (1966), 664–674.
- [11] Adomeit, G., Hocks, W., Henriksen, K.: Unstetigkeiten im Abbrandverhalten angeströmter Kohlenstoffoberflächen. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87 (1983), 1090–1095.
- [12] Caram, H. S., Amundson, N. R.: Diffusion and Reaction in a Stagnant Boundary Layer about a Carbon Particle. Ind. Eng. Chem. Fundam. 16 (1977), 171–181.
- [13] Howard, J. B., Williams, G. C., Fine, D. H.: Kinetics of Carbon Monoxides Oxidations in Postflame Gases. 14. Symposium on Combustion. The Combustion Institut (1973), 975–986.
- [14] Matsui, K., Tsuji, H., Makino, A.: The Effects of Water Vapour Concentrations on the Rate of Combustion of an Artificial Graphite in Humid Air Flow. Combustion and Flame 50 (1983), 107–118.
- [15] Günther, R.: Verbrennung und Feuerungen. Springer-Verlag Berlin (1974).
- [16] Müller, R.: Die Annäherung der Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten von Gasen durch einen Potenzansatz. Chem.-Ing.-Techn. 40 (1968), 344–349.
- [17] Specht, E., Jeschar, R.: Ähnlichkeitskennzahlen zur Beschreibung des Einflusses der Temperaturabhängigkeit von Stoffwerten beim Wärmeübergang an überströmten Körpern. Wärme- und Stoffübertragung 18 (1984), 75–81.
- [18] Moormann, R., Petersen, K.: Jül-1782 (1982).
- [19] Moormann, R., Anhalt, J., Ashworth, F. P. O., Hinssen, H. K., Katscher, W.: Proc. 5th London Int. Carbon Conf. 108 (1978).
- [20] Hinz, F.: Über wärmetechnische Vorgänge der Kohlenstaubfeuerung. Springer-Verlag Berlin (1928).
- [21] Audubert, R.: Photogenèse et mécanisme de l'oxidation du carbone. J. Chim. Phys. 47 (1950), 331–338.
- [22] Stalherm, D., Jüntgen, H., Peters, W.: Zündmechanismus und Abbrand von Kohlekörnern. Erdöl- und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie 27 (1974), 64–70.

Formelzeichen

a	Temperaturleitkoeffizient
A	Abbaugrad
c	Konzentration
\bar{c}_p	molare spez. Wärmekapazität
d	Korndurchmesser
D	Diffusionskoeffizient
ΔE	Aktivierungsenergie
Δh	molare Reaktionsenthalpie
k	Reaktionskoeffizient
m	Masse
M	Molmasse
\dot{n}	Molenstromdichte
\dot{N}	Molenstrom
p	Druck
r	Radius (Solidabstand)
R	allgemeine Gaskonstante, dimensionsloser Radius
t	Zeit
T	Temperatur
z	Exponent
α	Wärmeübergangskoeffizient
β	Stoffübergangskoeffizient

Tabelle 1:
Verwendete Stoffdaten

Reaktionsenthalpie	
Boudouard-Reaktion	$\Delta h_B = 172,5 \text{ kJ/mol}$
Verbrennungs-Reaktion	$\Delta h_V = -283,0 \text{ kJ/mol}$
Reaktionskoeffizient	$k = k_{\max} \exp\left(-\frac{\Delta E}{R \cdot T}\right)$
Gesamt-Reaktion	$k_{\max} = 3 \cdot 10^{10} \text{ m/s}$ $\Delta E = 248 \text{ kJ/mol}$
Verbrennungs-Reaktion	$k_{\max} = 1,3 \cdot 10^{11} \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$ $\Delta E = 125,6 \text{ kJ/mol}$
Diffusionskoeffizient	$D = 16 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 300 K
allgemeine Gaskonstante	$R = 8,314 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$
mittlere molare spez. Wärmekapazität des Gemisches	$\tilde{c}_p = 38,7 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$
Lewiszahl	$Le = 1$
Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte	$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \approx \frac{D \cdot \varrho}{D_{\infty} \cdot \varrho_{\infty}} = \left(\frac{T}{T_{\infty}}\right)^{0,7}$ $\frac{\varrho}{\varrho_{\infty}} = \left(\frac{T}{T_{\infty}}\right)^{-1}$
Molmasse	$M_C = 12 \text{ g/mol}$
Dichte der Kohle/Koks-Partikel	$\varrho_C = 1,3 \text{ g/cm}^3$

γ	Abbrandkoeffizient
ε	Strahlungsaustauschverhältnis
Θ	dimensionslose Temperatur
λ	Wärmeleitkoeffizient
Λ	Luftfaktor
ϱ	Dichte
$\tilde{\varrho}$	molare Dichte
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante

Indizes

B	Boudouard-Reaktion
C	Kohlenstoff
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
F	Flammenfront
H	heterogene Vergasung
H ₂ O	Wasserdampf
m	mittlere Grenzschichttemperatur
N ₂	Stickstoff
O ₂	Sauerstoff
S	Solidoberfläche
V	Verbrennungs-Reaktion

W	Wand
o	Ausgangszustand
∞	Umgebung, außerhalb Grenzschicht
ε	Strahlung
*	Bereich des O_2 -Umsatzes in der Gasphase

Kennzahlen

Damköhlerzahl 2. Art $Da = \frac{k \cdot d}{D}; \quad Da_v = \frac{\tilde{q} \cdot k_v \cdot c_{H_2O}^{1/2} \cdot d^2}{D}$

Nußeltzahl $Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda}$

Sherwoodzahl $Sh = \frac{\beta \cdot d}{D}$

Lewiszahl $Le = \frac{a}{D}$